

Strukturelle und kinetisch-mechanistische Untersuchungen von Phasenumwandlungen in festen Nickel (II)-Dihalogeno-Diazabutadien-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich

von

HANS-RUDOLF BEER
aus Rümlang ZH und Trub BE

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1982

Zentralstelle der Studentenschaft



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507225_0070

Strukturelle und kinetisch-mechanistische Untersuchungen von Phasenumwandlungen in festen Nickel (II)-Dihalogeno-Diazabutadien-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung
der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der Universität Zürich



von
HANS-RUDOLF BEER
aus Rümlang ZH und Trub BE

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1982
Zentralstelle der Studentenschaft



Herrn Prof. Dr. H.R. Oswald möchte ich für die Leitung der Dissertation sowie seine Anregungen und Hinweise herzlich danken.

Ein besonderer Dank gilt Frl. M. Pröschel und Frl. A. Scherrer für die Ausführung fotografischer Arbeiten, Herrn A. Portmann für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, Herrn Dr. G.B. Jameson für die Hilfe bei der Strukturbestimmung und die wertvollen Diskussionen der dabei aufgetretenen Probleme und Herrn H. Frohofer für die zahlreichen Mikroanalysen.

Im Weiteren sei allen nicht namentlich aufgeführten Kollegen und Mitarbeitern am Anorganisch-chemischen Institut gedankt, die in irgend einer Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	7
1.1. Ausgangslage und Problemstellung	7
1.2. Systemwahl	9
2. THEORETISCHER TEIL	12
2.1. Phasenumwandlungen	12
2.2. Thermochemie an Nickel(II)-Komplexen	18
2.2.1. Thermochemie im Allgemeinen	18
2.2.2. Das Koordinationsverhalten von Nickel(II)-Komplexen	19
2.3. Festkörperkinetik aus thermoanalytischen Daten	23
2.3.1. Gegenüberstellung homogene-heterogene Kinetik	23
2.3.2. Reaktionsmechanismen	25
2.3.3. Aktivierungsparameter	30
2.3.4. Messtechniken	34
2.4. Das Rechenprogramm TA-KIN	37
2.4.1. Zweck und Aufbau des Programms	37
2.4.2. Simulation von thermoanalytischen Kurven	39
2.4.3. Vergleichende Bestimmung der Aktivierungsparameter	42
2.4.4. Zur Signifikanz der abgeleiteten Mechanismen	45
3. EXPERIMENTELLES	50
3.1. Präparatives	50
3.1.1. Darstellung der Liganden	50
3.1.2. Darstellung der Komplexe	54
3.1.3. Kristallzucht	58
3.2. Apparatives	59
3.2.1. Röntgenografie	59
3.2.2. Thermoanalyse	61
3.2.3. Reflexionsspektren	62
3.2.4. Rasterelektronenmikroskopie	62

4. ERGEBNISSE	63
4.1. Gliederung	63
4.2. Uebersicht der verwendeten Komplexe	63
4.3. Untersuchungen an $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$	67
4.3.1. Thermoanalyse und Morphologie	67
4.3.2. Kinetik und Mechanistik	75
4.3.3. Strukturelle Untersuchungen	84
4.3.3.1. Die Kristall- und Molekülstruktur der Tieftemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$	84
4.3.3.2. Die Kristall- und Molekülstruktur der Hochtemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$	98
4.3.3.3. Topotaktische und strukturelle In- terpretation der Phasenumwandlung in $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$	110
4.3.4. Reflexionsspektren	118
4.4. Komplexe ohne Phasenumwandlung	120
4.5. $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$	121
4.6. $[\text{NiBr}_2(\text{dab3})]$	125
4.7. $[\text{NiBr}_2(\text{dab4})]$	126
4.8. $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$	128
5. DISKUSSION UND AUSBLICK	138
6. ZUSAMMENFASSUNG	143
7. LITERATURVERZEICHNIS	147
ANHANG: Verwendete dab-Liganden	153

1. EINLEITUNG

1.1. Angangslage und Problemstellung

Festkörperreaktionen, wie etwa die Herstellung von Keramik oder das Brennen von Kalk, werden seit Jahrtausenden verwendet. Die Festkörperchemie als Forschungsrichtung ist hingegen ein noch relativ junger Zweig der Naturwissenschaften. 1820 beobachtete Faraday [1] Diffusionseffekte von Edelmetallen in Stählen, ohne allerdings die Diffusion als solche zu erkennen. Erste systematische Untersuchungen an festen Systemen wurden Ende des letzten und anfangs dieses Jahrhunderts durchgeführt. Ein damals schwer zu verstehendes Problem war der Transport der Reaktionspartner. Einem Aristoteles zugeschriebenen Dogma [2] zufolge, nach dem nur flüssige Stoffe miteinander reagieren können, glaubte man nicht an eine Reaktivität im festen Zustand. So wurden diese Vorgänge durch eine Verflüssigung der Reaktionszone oder Transport der Materie über die Gasphase erklärt.

Aufgrund zahlreicher Experimente gelangte aber Hedvall [3] zur Erkenntnis, dass Reaktionen zwischen festen Stoffen eine allgemeine Erscheinung darstellen. Aber noch nach den für die Festkörperchemie wichtigen Veröffentlichungen von Tammann [4] und Jander [5] lehnte Balarew 1927 Fest-Fest-Reaktionen prinzipiell ab. Ein Grund für diese lang anhaltende Skepsis war sicherlich im Fehlen eines grundlegenden Verständnisses der Reaktionsmechanismen zu suchen.

Erst das Auftreten der Fehlordnungstheorie der Kristalle, verbunden mit Namen wie Frenkel, Jost, Schottky und Wagner erlaubte eine Interpretation der Festkörperreaktionen auf atomistischer Ebene. Diese Arbeiten legten den Grundstein zu einem enormen Aufschwung der Festkörperchemie und -physik, sodass zur Zeit eine umfangreiche Literatur auf diesen Gebieten existiert. Für detailliertere historische Ausführungen sei auf die Monografien von Hedvall [7] und Hauffe [8] verwiesen.

Mitentscheidend für die rasche Entwicklung war auch die grosse industrielle und technische Bedeutung von Festkörpersynthesen und -reaktionen. So sind Begriffe wie Korrosion, thermische Zersetzung, Geochemie, Sintern, Phasenumwandlungen, Fotochemie, Fertigung von Gläsern und Keramik, elektrochemische Festkörperzellen, Halbleitertechnologie, Synthese von Heterogenkatalysatoren eine willkürliche Auswahl von Schlagworten aus diesem breiten Gebiet.

Die atomistischen Elementarvorgänge der Festkörperreaktionen sind heute dank Fehlordnungsmodellen und der Randschichttheorie (z.B. [8]) weitgehend interpretierbar. Ebenso hat man die thermodynamische Seite recht gut im Griff, wie dies in der Monografie von Schmalzried [9] dargelegt wird. Dagegen sind die kinetischen Probleme bis zum heutigen Zeitpunkt nicht zufriedenstellend gelöst. Der Hauptgrund dafür ist die Tatsache, dass weder Festkörperphysik noch -chemie bisher eine allgemein gültige und anerkannte Theorie zur Ermittlung von kinetischen Parametern liefern konnten.

Rund ein Fünftel der thermoanalytischen Literatur befasst sich mit der Bestimmung von kinetischen Daten. Alle diese Arbeiten basieren jedoch auf dem Ansatz von Arrhenius [10] zur Kinetik in homogenen Lösungen. Es fällt auch auf, dass oftmals den Versuchsbedingungen, die bei Festkörperreaktionen von entscheidender Bedeutung sein können, zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt wird. Der Umstand, dass chemische Reaktivität und strukturelle Aspekte meist getrennt behandelt werden, mag wohl das Seine zur unbefriedigenden Situation beigetragen haben. Die abgeleiteten kinetischen Daten sind daher häufig mit erheblichen Unsicherheitsfaktoren belastet. Dies ist auch eine Folge davon, dass die rechnerisch ermittelten Parameter in den seltensten Fällen durch methodisch unabhängige Untersuchungen geprüft werden.

In der vorliegenden Arbeit soll nun der Versuch unternommen werden, bei einer einfachen Reaktion mit Hilfe von thermoanalytischen Messungen reproduzierbare kinetische Daten (Aktivierungs-

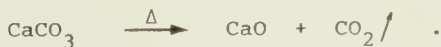
energie, Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze) zu bestimmen. Spezielle Aufmerksamkeit soll dabei dem Probenzustand in Bezug auf die Kristallinität und wohldefinierten Messbedingungen zukommen. Es besteht nicht die Absicht, die bestehenden, nicht über alle Zweifel erhabenen Theorien der Festkörperkinetik zu verbessern oder um eine weitere bereichern zu wollen. Vielmehr soll die gleichzeitige Anwendung verschiedener Methoden einen Vergleich ermöglichen. Die derart errechneten kinetischen Parameter bedürfen aber zu ihrer Verifizierung weiterer Untersuchungen, wie zum Beispiel morphologischer und struktureller Art. Dieses Vorgehen soll es neben der Erarbeitung einer zuverlässigen Kinetik auch erlauben, Aussagen über die Beziehungen zwischen der Struktur und der Reaktivität des Festkörpers zu machen.

1.2. Systemwahl

Es wurde nach einem Modellsystem gesucht, in dem eine klar definierte Festkörperreaktion abläuft. Kinetische Parameter solcher Systeme werden aus thermoanalytischen Daten bestimmt, d.h. aus temperatur- und zeitabhängigen Gewichtsänderungen oder Wärmetönungen. Ein grosser Teil der entsprechenden Arbeiten in der einschlägigen Literatur befasst sich mit der Entwässerung von Komplexverbindungen und hier hauptsächlich mit der Reaktion



oder mit der Zersetzung von Kalziumkarbonat



Diese scheinbar einfachen Reaktionen sind jedoch im Festkörper von äusserst komplexer Natur. So zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit von Entwässerungen eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck [11]. Von eminenter Bedeutung sind auch

Faktoren wie Reversibilität der Reaktion, Poren- und Rissbildung im Festkörper, Form und Grösse der Kristalle. Es konnte sogar gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit entscheidende Veränderungen erfährt, wenn ein Einkristall mit verschiedenen seiner Flächen in der Messapparatur aufliegt [12].

Es bestand die Absicht, rechnerisch ermittelte Geschwindigkeitsgesetze durch direkte lichtmikroskopische Beobachtung zu bestätigen. Dazu ist eine morphologische Verfolgbarkeit der Reaktion (Keimbildung, Wandern von Phasengrenzen) notwendig. Nach verschiedenen Methoden aus der Literatur berechnete Aktivierungsenergien weichen oft beträchtlich voneinander ab. Es scheint deshalb zweckmässig, mehrere sich chemisch nur leicht unterscheidende Verbindungen zu untersuchen. Eine solche Reihe von Substanzen liefert Aktivierungsenergien, die sich anstelle der unsicheren Absolutwerte auf relativer Basis vergleichen lassen. Eine derartige Arbeit wurde von Jóna et al. [13] vorgenommen.

Damit lassen sich die an das System gestellten Forderungen zusammenfassen. Die Reaktion soll

- einfach und klar definiert sein
- ohne Bildung gasförmiger Produkte verlaufen
- einen thermoanalytisch gut messbaren Effekt aufweisen
- morphologisch verfolgbar sein
- sich durch chemische Änderungen am Edukt beeinflussen lassen.

Die Probleme des Abtransports gebildeter Gasmoleküle bei Entwässerungen und Zersetzungen wurden durch die Wahl einer Phasenumwandlung als Spezialfall einer chemischen Reaktion auf einfache Weise umgangen. Der von tom Dieck [14] beschriebene feste Komplex des Typs $[\text{NiBr}_2(\text{dab})]$ ($\text{dab} = \text{Diazabutadien}$) mit einer tert-Butylgruppe als Alkylrest R (Abb. 1) zeigt bei 105 °C eine endotherme Phasenumwandlung, verbunden mit einem Farbumschlag von gelb nach violett.

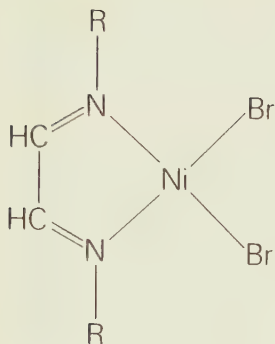


Abb. 1: $[\text{NiBr}_2(\text{dab})]$, Dibromo-[N,N'-bis-(alkyl)-ethandiimin]-nickel(II).

Durch Substitution des Alkylrestes R an den Stickstoffatomen oder des Broms mit anderen Halogenen sollte sich die Bildung einer Reihe von Verbindungen ähnlicher Reaktivität verwirklichen lassen. Damit erfüllt das $[\text{NiX}_2(\text{dab})]$ -System alle gestellten Bedingungen.

2. THEORETISCHER TEIL

2.1. Phasenumwandlungen

Als Phasenumwandlung bezeichnet man die Neuordnung von Atomen, Ionen, Molekülen [15] oder auch der Elektronenstruktur [16] in einem System, wobei dieses von einem metastabilen Zustand in einen Zustand kleinerer freier Energie übergeht. Diese sehr allgemein gehaltene Definition umfasst auch Änderungen des Aggregatzustandes. Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich jedoch auf Umwandlungen im festen Zustand.

Eine feste Phase hat eine einheitliche Struktur und Zusammensetzung und ist durch scharfe Grenzen von anderen Phasen getrennt [17]. An dieser Phasengrenze treten Diskontinuitäten in der Struktur oder in der Zusammensetzung auf. Eine Phasenumwandlung findet dann statt, wenn eine bestimmte Phase des Festkörpers bei gegebenen thermodynamischen Bedingungen instabil wird [18]. Das Produkt einer solchen Umwandlung muss nicht unbedingt eine stabile Anordnung sein, sondern kann wiederum zu einem metastabilen Zustand führen, dessen freie Energie gegenüber dem Edukt allerdings geringer ist.

Die Begriffe Phasenumwandlung und Phasenübergang werden im Folgenden als Synonyma behandelt, da auch in der Literatur keine klare Differenzierung gemacht wird.

Die längste Tradition in der Untersuchung von Phasenumwandlungen besitzt die Metallurgie. Die bei der Härtung von Stählen auftretende Bildung von Martensit aus abgeschrecktem Austenit hat einer ganzen Klasse von diffusionslosen, kooperativen Phasenübergängen den Namen gegeben - martensitische Umwandlungen. Unter den wenigen Monografien, die Phasenumwandlungen zum Hauptthema haben, stammen so denn auch die meisten von Metallurgen, wie beispielsweise [15,19]. Obwohl für die speziellen Verhältnisse in Metallen und Legierungen geschrieben, lassen sich ihre Er-

kennntnisse im Wesentlichen auch auf Festkörperumwandlungen im Allgemeinen übertragen. Eine gute Einführung vermittelt ein interdisziplinärer Kongressband [20], dessen einzelne Artikel trotz ihres Alters auch heute noch grösstenteils ihre Gültigkeit haben. In seinem recht breit gehaltenen Buch [16] behandelt Rao auf der theoretischen Seite ausführlich thermodynamische und kinetische Aspekte, daneben aber, wenn auch zum Teil nur kurz, die meisten der zurzeit bekannten Typen von Festkörperphasenübergängen.

Das Thema der Phasenumwandlungen ist ausser für Metallurgen auch für Physiker, Chemiker, Kristallografen und Mineralogen oder, anders ausgedrückt, für alle an der Erforschung von Festkörpern beteiligten Disziplinen von grossem Interesse. Eine kurze Auswahl einiger bekannter Typen von Phasenübergängen mag bestätigen, wie weitreichend dieses Gebiet ist:

Keimbildungs- und Wachstums-umwandlungen

Polymorphe Umwandlungen

Jahn-Teller-Uebergänge

Dielektrische Umwandlungen

Magnetische Umwandlungen

Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen

Glasumwandlungen in Polymeren

Ordnungsphänomene in Flüssigkristallen

Martensitische Umwandlungen

Eutektische Zersetzungen.

Phasenumwandlungen werden von den bekannten Autoren der Festkörperchemie [7-9] nicht behandelt. Dies mag seinen Grund darin haben, dass Festkörperreaktionen im klassischen Sinn mit einem lokalen Materietransport in kristallinen Phasen verbunden sind [9]. Ein grosser Teil der den Phasenumwandlungen zugerechneten Vorgänge genügt dieser Definition nicht. Dagegen existieren bei Metallen, Mineralien und zahlreichen anderen Festkörpern polymorphe Uebergänge, bei denen zwar die Zusammensetzung der Phase

nicht ändert, aber die Atome im Vergleich zu interatomaren Abständen doch beträchtliche Verschiebungen erfahren. Eine echte chemische Reaktion stellt auch die Hochdruckumwandlung von Graphit zu Diamant dar, bei der die Zahl der Bindungen pro Kohlenstoffatom von drei auf vier erhöht wird. SiO_2 liegt bei Normaldruck in sieben Modifikationen vor, die durch sechs Phasenumwandlungen miteinander verbunden sind [21]. Der Uebergang von Quarz zu Tridymit und von diesem zu Cristobalit führt über das Brechen von Si-O-Si-Bindungen zu neuen, gegenüber dem Edukt veränderten Verkettungen der SiO_4 -Tetraeder. Diesen eindeutig chemischen Reaktionen mit Bindungslösung und -neubildung stehen die Uebergänge von den Tief- zu den Hochtemperaturmodifikationen (zwei bei Tridymit) in den einzelnen Phasen gegenüber. Diese zeichnen sich durch kleine Verzerrungen der Struktur ohne grundlegende Neuordnung aus.

Die aufgeführten Beispiele sollen illustrieren, dass einerseits gewisse Arten von Phasenumwandlungen als Spezialfälle von festkörperchemischen Reaktionen zu betrachten sind, aber andererseits keine scharfe Abgrenzung gegenüber rein physikalischen Vorgängen vollzogen werden kann. Vor allem die dielektrischen Phasenübergänge sind ein Gebiet, das Chemiker, Physiker und Kristallografen gleichermaßen beschäftigt.

Bei einer eingehenden Diskussion von Phasenumwandlungen sind zwei Problemkreise von besonderem Interesse: Warum und nach welchen Reaktionsmechanismen läuft eine Umwandlung ab? Zur Beantwortung der ersten Frage ist ein Vergleich der thermodynamischen Parameter der zwei Phasen zur Beurteilung der Gleichgewichtslage nützlich. Allerdings ist aus rein thermodynamischen Ueberlegungen allein praktisch unmöglich vorauszusagen, welche Kristallmodifikation bei gegebenen Bedingungen die stabilere ist, da beispielsweise Umwandlungswärmen nur geringe Bruchteile der Bindungsenergie im Festkörper ausmachen. Ein einfacherer Ansatz begnügt sich mit der Abschätzung der atomaren Wechselwirkungen. Obwohl in der Aussagekraft limitiert, ist eine solche Betrachtung doch für viele Festkörper gerechtfertigt [19].

Die Frage nach dem Mechanismus einer Umwandlung verlangt zu ihrer Klärung einerseits nach kinetischen Theorien, vor allem aber nach genauen Kenntnissen der Edukt- und Produktstrukturen. Die Art und Weise, wie die beiden Strukturen miteinander in Beziehung stehen, liefert wichtige Hinweise zum Verständnis des Reaktionsmechanismus'.

Verschiedene Anstrengungen wurden unternommen, Phasenumwandlungen zu klassieren. Die einfachste und gebräuchlichste Unterteilung geht auf Ehrenfest [22] zurück. Nach dieser Methode besitzt eine Umwandlung n-ter Ordnung eine Unstetigkeit in der n-ten Ableitung der Gibbs-Funktion. Aufgrund der Beziehungen

$$\begin{aligned}(\delta G/\delta T)_P &= -S \\(\delta G/\delta P)_T &= V \\ \delta^2 G/\delta T^2 &= -c_p/T \\ \delta^2 G/\delta T \delta P &= V/\delta T\end{aligned}$$

müssen somit für Phasenumwandlungen erster Ordnung Unstetigkeiten in V oder S auftreten, während sie für Phasenumwandlungen zweiter Ordnung in den Grössen c_p/T oder $V/\delta T$ zu erwarten sind.

Umwandlungen erster Ordnung sind mit einem Wärmeumsatz ΔH verbunden. Ihre c_p/T -Kurven zeigen eine Unstetigkeit bei der Umwandlungstemperatur T_u (Abb. 2a). Diesem Typ lassen sich polymorphe und martensitische Umwandlungen und gewisse Arten von Ordnungs-Unordnungs- und Jahn-Teller-Uebergängen zurechnen. Bei Umwandlungen zweiter Ordnung werden keine Reaktionswärmen verbraucht oder freigesetzt. Ihre c_p/T -Kurven zeigen eine Anomalie in der Nähe der Umwandlungstemperatur [23], indem die Wärmekapazität stark ansteigt und plötzlich auf einen neuen Wert fällt (Abb. 2b). Wegen der Aehnlichkeit dieses Kurvenverlaufs mit dem griechischen Buchstaben λ werden Umwandlungen zweiter Art oft auch als λ -Punkt-Umwandlungen bezeichnet. Ferroelektrische, ferromagnetische, Glas-, aber auch gewisse Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen werden dieser Gruppe zugeteilt.

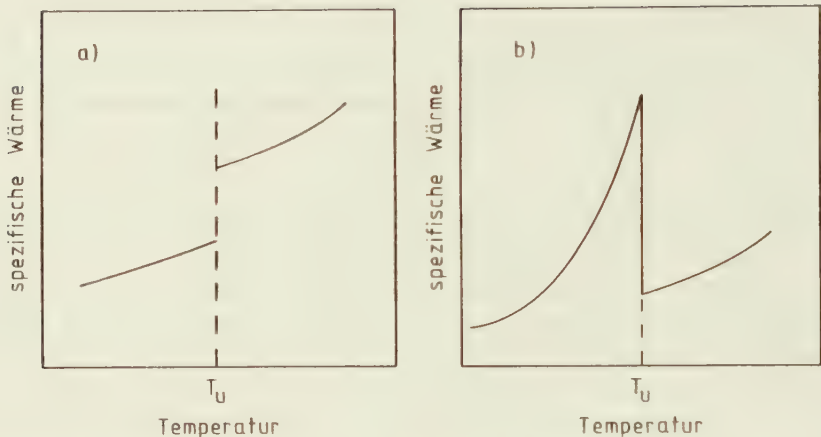


Abb. 2: Temperaturabhängiger Verlauf der Wärmekapazität bei
a) Phasenumwandlung erster Ordnung, b) Phasenum-
wandlung zweiter Ordnung.

Die thermodynamische Klassifizierung von Phasenumwandlungen ist sehr allgemein und erlaubt keine Interpretation vom mechanistischen Standpunkt aus. Buerger betrachtet bei seiner Einteilung [24] vor allem kristallografische Aspekte. Er ordnet Phasenumwandlungen auf der Basis von strukturellen Aenderungen in folgende Hauptklassen:

- Umwandlungen der ersten Koordinationssphäre
- Umwandlungen der zweiten Koordinationssphäre
- Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen
- Umwandlungen im Bindungstyp.

Jede Klasse wird in zwei Untergruppen aufgespalten, je nachdem ob eine Umwandlung rekonstruktiv (schleppender Verlauf) oder displaziv (schneller Verlauf) ist. Dieses Konzept hat sich als recht nützlich erwiesen, weil es sich nach der Aenderung des Bindungstyps richtet und Umwandlungen in klare Gruppen bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit gliedert. Allerdings ist es nicht

umfassend, da Umwandlungen die Elektronenkonfiguration betreffend unberücksichtigt bleiben.

Ein weiteres Klassierungsschema von Christian [19] geht von verschiedenen möglichen Wachstumsarten der neu gebildeten Phase aus. Es erlaubt eine stark verfeinerte Einteilung von Phasenumwandlungen in Metallen und Legierungen, seine Prinzipien lassen sich jedoch nicht ohne Weiteres auf analoge Prozesse in nichtmetallischen Verbindungen übertragen. Christian hat auch die Begriffe "militärische" und "zivile" Umwandlungen geprägt; eine Bezeichnung, die mit der Buergerschen Beschreibung in engem Zusammenhang steht, indem die als schnell bezeichneten Umwandlungen "militärischer" und die schleppend verlaufenden "zivilen" Natur sind. Erstere zeichnen sich aus durch kohärente oder semikohärente Strukturen beim Phasenübergang, was wiederum mit einem Teil der Topotaxie-Definition (vgl. Abschnitt 4.3.3.3.) korrespondiert. Solche Phasenumwandlungen sind somit ausgezeichnete Beispiele topotaktischer Reaktionen.

Die zwei wichtigsten thermodynamischen Variablen bei Phasenumwandlungen sind Temperatur und Druck. Irgendwelche Untersuchungen von Phasenübergängen führen so über die Messung von Eigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Druck. Zur Erfassung der energetischen Effekte haben sich DTA (Differenzialthermoanalyse) und DSC (Differential Scanning Calorimetry) von herausragender Bedeutung erwiesen. Die Empfindlichkeit dieser Geräte ist heute derart hoch, dass Umwandlungen zweiter Ordnung mit nur minimalen Änderungen in der Wärmekapazität problemlos erfasst werden können. Eine Übersicht der Anwendung dieser Methoden wird in verschiedenen Kapiteln des Werkes von Mackenzie [25] gegeben. Röntgenbeugung an Pulvern und Einkristallen stellt eine wichtige Methode zur Erfassung der strukturellen Aspekte dar. In begrenztem Ausmass gelangen auch Elektronen- und Neutronenbeugung zum Einsatz. Die optische Mikroskopie eignet sich zur direkten Beobachtung von Wachstumsphänomenen, wie bewegten Phasengrenzen und Bildung von Keimen. Sie stellt eine ausgezeichnete Ergänzung zur rechnerisch ermittelten Mechanistik aus DTA-

oder temperaturabhängigen Röntgendaten dar. Ein weiteres Werkzeug, die optische Spektroskopie, wird hauptsächlich zur Verfolgung von Änderungen in der Koordinationssphäre von Uebergangsmetallkomplexen verwendet.

Neben den erwähnten Techniken existieren zahlreiche weitere zur Untersuchung von verschiedensten Effekten bei Phasenumwandlungen. Diese sind aber häufig auf die Erfassung von ganz bestimmten Phasenübergangstypen zugeschnitten. Für eine eingehendere Beschreibung von Untersuchungsmethoden sei auf die Monografie von Rao [16] verwiesen.

2.2. Thermochromie an Nickel(II)-Komplexen

2.2.1. Thermochromie im Allgemeinen

Chromogene Materialien zeigen Farbänderungen in Abhängigkeit von äusseren Einwirkungen, wie elektrischer Strom (Elektrochromie), Druck (Piezochromie), Licht (Fotochromie), Lösungsmittel (Solvatochromie) oder Temperatur (Thermochromie). Als Thermochromie wird der reversible Farbwechsel bezeichnet, der beim Heizen oder Kühlen einer Substanz auftritt. Die Reversibilitätsbedingung wird allerdings recht grosszügig interpretiert. Systeme mit einem aufgrund kinetisch gehemmter Rückreaktion irreversiblen Farbumschlag gelten ebenfalls als thermochrom. Die Farbänderungen sind markant und erfolgen in einem engen Temperaturintervall.

Der thermochrome Effekt lässt sich auf verschiedene Ursachen zurückführen und kann sowohl in Lösung als auch im Festkörper beobachtet werden. Bei organischen Verbindungen geben häufig Verschiebungen des konjugierten Systems Anlass zu Farbwechseln. Bei anorganischen Festkörpern sind vorwiegend Phasenumwandlungen und bei Uebergangsmetallkomplexen Änderungen in der Koordinationszahl des Zentralatoms für die Farbumschläge verantwortlich.

Eine spezielle Literatur auf diesem Gebiet existiert nicht, doch wird in Uebersichtsartikeln [26-28] eine grosse Zahl von Beispielen verschiedenster thermochromer Effekte aufgeführt.

2.2.2. Das Koordinationsverhalten von Nickel(II)-Komplexen

Komplexe mit Nickel(II) als Zentralatom sind für die Thermochromie besonders prädestiniert, da sie in fünf verschiedenen Koordinationstypen vorliegen können, die durch temperaturabhängige Gleichgewichte miteinander in Beziehung stehen. Die Farbänderungen treten bevorzugt in Lösung auf, wo sie meist reversibel sind. Es sind jedoch auch thermochrome Phasenumwandlungen an festen Komplexen bekannt, so auch beim System $[\text{NiBr}_2(\text{dab})]$.

Die mannigfaltige Stereochemie des Nickel(II) ist auf die verschiedenen Aufspaltungsmöglichkeiten der d-Bahnfunktionen und deren Besetzungsart durch das d^8 -Elektronensystem zurückzuführen. Die Energieniveaudiagramme der d-Bahnfunktionen aller fünf auftretenden Koordinationsgeometrien sind in Abb. 3 dargestellt.

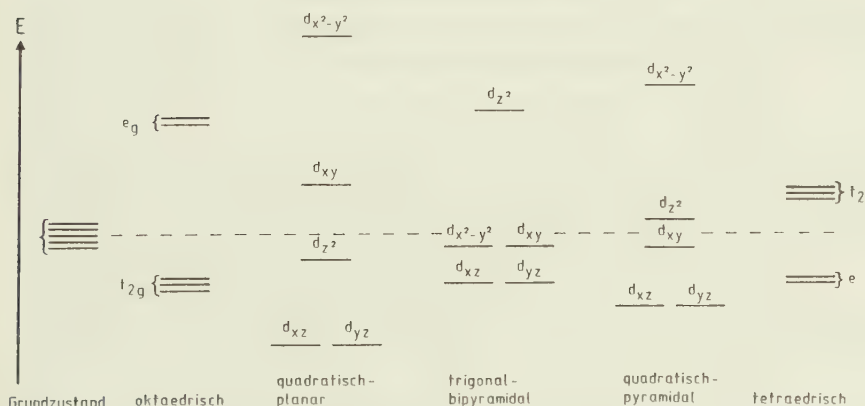


Abb. 3: Energieniveaudiagramm der Aufspaltung von d-Bahnfunktionen für Ni(II) durch verschiedene elektrostatische Kristallfelder (nach [29,30]).

Quadratisch-planare Komplexe sind diamagnetisch (low spin), oktaedrische paramagnetisch (high spin). Zwischen diesen beiden Typen sind Uebergangsformen mit einer verlängerten Oktaederachse möglich, die dann, je nach dem Ausmass der Verzerrung, in tiefer oder hoher Spinmultiplizität vorliegen können. Tetraedrische Komplexe sind immer paramagnetisch. Neben den zahlenmässig dominierenden Verbindungen mit Koordinationszahl vier und sechs ist eine ganze Reihe von Beispielen mit fünf Liganden bekannt [21, 29, 30]. High-spin-Komplexe werden vornehmlich mit harten Donorliganden (N, O, Cl etc.), low-spin-Komplexe mit weichen Donorliganden (P, As, I etc.) gebildet. Nahe dem reinen Spinwert von 2.83 B.M. liegende magnetische Suszeptibilitäten lassen auf oktaedrische, aufgrund grosser Bahnmomentbeiträge hohe Werte von über 3.7 B.M. auf tetraedrische Koordination schliessen. Für den Zwischenbereich von 3.2 bis 3.7 B.M. können aus magnetischen Messungen allein keine zuverlässigen Voraussagen über die Struktur der paramagnetischen Komplexe gemacht werden.

Die in Lösung beobachteten Gleichgewichte (quadratisch-planar $\rightleftharpoons$ oktaedrisch, quadratisch-planar $\rightleftharpoons$ tetraedrisch und monomer $\rightleftharpoons$ polymer) sind unter dem Begriff "anomales Verhalten von Nickel-(II)-Komplexen" bekannt [29]. In neuerer Zeit sind auch derartige Uebergänge in festen Verbindungen bekannt geworden, die sich in drei Gruppen gliedern lassen (die verwendete Nomenklatur bezieht sich auf Erhöhung der Temperatur):

a) Umwandlungen mit konstanter Koordinationszahl. Beim Komplex $[\text{NiBr}_2(\text{dpep})_2]$ (dpep = Diphenylethylphosphin) tritt bei Raumtemperatur in Lösung, aber auch im festen Zustand eine Isomerisierung auf [31]. Mit dem Farbumschlag von braun nach grün ist eine Änderung der Koordination von quadratisch-planar nach tetraedrisch verbunden. Durch Erhöhung der Temperatur lässt sich die Reaktion beschleunigen.

b) Polymer-monomer-Umwandlungen. Die Verbindung $[\text{NiCl}_2(\text{LL})]$ (LL = Bis-(3,5-dimethylpyrazolyl)-methan, ein zweizähniger Ligand, über Stickstoffatome koordinierend) zeigt bei 210 °C eine

Phasenumwandlung, bei der die Farbe von orange nach violett ändert [32]. Die Struktur der Tieftemperaturmodifikation [33] besitzt eine trigonal-bipyramidale Nickelkoordination, die beim Phasenübergang zu tetraedrisch wechselt. Ausführliche thermoanalytische und morphologische Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reaktion reversibel ist, allerdings mit grosser Hysterese [34]. Die gelbe dimere Form der Verbindung $[\text{NiCl}_2(\text{qnqn})]$ (qnqn = trans-2-(2'-Chinoly1)methylen-3-chinuclidinon) geht bei 230 °C von quadratisch-pyramidaler Geometrie [35] in die violette tetraedrische Form mit monomeren Einheiten über [36]. Bei -80 °C kann wiederum die gelbe Modifikation erhalten werden. Oktaedrische, über Chloratome verbrückte Polymere des Typs $[(\text{R}_x\text{NH}_{4-x})_2\text{NiCl}_4]$ (R = alkyl, x = 1,2,3) wandeln sich zwischen 70 und 230 °C (in Abhängigkeit von R und x) in monomere tetraedrische Komplexe um [37]. Der mit einem Farbumschlag von gelbbraun nach blau verbundene Phasenübergang ist mit einer zeitlichen Hysterese von Stunden bis Tagen reversibel [34].

c) Monomer-polymer-Umwandlungen. Aus gelben, quadratisch-planar koordinierten Komplexen $[\text{NiX}_2(\text{bn})_2]$ (X = Cl, Br, bn = dl-2,3-Butandiamin) bilden sich beim Erhitzen oktaedrische Verbindungen (Cl: grün, bei 180 °C, Br: grau, bei 170 °C) [38]. Einer analogen Umwandlung unterliegt auch $[\text{NiI}_2(\text{bimd})_4]$ (bimd = Benzimidazol) [39]. Eine interessante Festkörperreaktion wird in den Verbindungen $[\text{NiCl}_2(\text{cep})_2]$ [40] und $[\text{NiBr}_2(\text{cep})_2]$ [41] (cep = Tri-(2-cyanoethyl)-phosphin) beobachtet. Die bei Raumtemperatur dargestellten roten Komplexe sind monomer und quadratisch-planar. Cep fungiert dabei als einzähniger Ligand. Beim mehrtägigen Stehenlassen werden blaue Kristalle erhalten. In diesen ist das Nickelatom oktaedrisch koordiniert, der Ligand wirkt nun zweizähnig und verbrückend, was zu einer Polymerisierung führt. Die Phasenumwandlung kann durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden und läuft bei 130 °C spontan ab.

Ausser beim ersten Beispiel sind alle diese Umwandlungen mit einer Erhöhung oder Erniedrigung der Koordinationszahl verbunden.

Es fällt auf, dass das Nickelatom nur in $[(R_xNH_{4-x})_2NiCl_4]$ von einer einzigen Ligandsorte umgeben ist. In den übrigen Fällen besteht das chromophore System aus Halogenatomen und mono- oder bidentaten Liganden mit Phosphor, bevorzugt aber Stickstoff als koordinierendem Atom.

Bei zwei Verbindungen sind die Tieftemperaturstrukturen bekannt [33,35]. Eine eingehendere Deutung des Reaktionsmechanismus' im Festkörper hat allerdings nur Foxman am Beispiel von $[NiBr_2(cep)_2]$ unternommen [41]. Morphologische Beobachtungen sind mit den Strukturen beider Modifikationen kombiniert worden. Die Polymerisierung durch Bildung von Ligandbrücken erfolgt in zwei sich kreuzenden Richtungen in einer Ebene, was zu einer Schichtstruktur führt. Die Reaktion verläuft topotaktisch und das kristalline Produkt ist hochorientiert.

Die Umwandlungen in $[NiCl_2(qnqn)]$, $[NiX_2(bn)_2]$ und $[NiI_2(bimd)_4]$ wurden mit DTA verfolgt. Die Interpretation der Messungen geht allerdings nicht über den Nachweis der Phasenumwandlung und die Bestimmung der Uebergangstemperatur hinaus. Umwandlungswärmen oder kinetische Daten sind keine wiedergegeben.

Eine vergleichende Untersuchung von strukturellen mit kinetisch-mechanistischen Daten aus der Thermoanalyse wurde in keinem der obigen Fälle ausgeführt. Diese mangelnde Kombination verschiedener Methoden, welche ein Schlüssel zum Verständnis der Vorgänge auf atomistischer Ebene sein könnte und die Struktur eines Festkörpers mit seiner Reaktivität in einen Zusammenhang stellt, beschränkt sich jedoch nicht nur auf die eben beschriebenen Phasenumwandlungen. Vielmehr ist die methodisch einseitige Erforschung der Festkörper eine mit wenigen Ausnahmen allgemein zu beobachtende Erscheinung.

2.3. Festkörperkinetik aus thermoanalytischen Daten

2.3.1. Gegenüberstellung homogene-heterogene Kinetik

Das Ziel kinetischer Untersuchungen besteht darin, aus experimentell erfassten Reaktionsgeschwindigkeiten Mechanismen und Aktivierungsparameter abzuleiten. Die den Prozess beschreibenden Geschwindigkeitsgleichungen sind für sich allein nur mathematische Ausdrücke für den Gesamtverlauf der Reaktion. Erst ihre sinnvolle Verknüpfung mit theoretischen Überlegungen erlaubt Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen. Hierzu wird versucht, Modellvorstellungen des Reaktionsablaufs auf atomarer oder molekularer Ebene mit den makroskopisch gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten in Einklang zu bringen. Neben dem Einblick in diese Elementarvorgänge liefert die Kinetik aber auch wichtige Erkenntnisse über die Temperaturabhängigkeit von chemischen Reaktionen, aus denen sich nützliche Voraussagen über die Langzeitstabilität von Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen machen lassen.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion in der Gasphase oder in homogener Lösung lässt sich durch Gl.(1) darstellen, wo $[C]$ die Konzentration eines Edukts bedeutet.

$$- \frac{d[C]}{dt} = k(T) \cdot f([C]) \quad (1)$$

Die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ ist gegeben durch die Arrhenius-Gleichung (2) [10],

$$k(T) = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

wo E_a für die Aktivierungsenergie, T für die absolute Temperatur und R für die universelle Gaskonstante steht. Der präexponentielle Faktor A ist ein Maß für die Häufigkeit von Versuchen, die Energiebarriere E_a zu überwinden, der Exponentialterm drückt

die Wahrscheinlichkeit von erfolgreichen Versuchen aus. Gl.(2) wurde 1889 empirisch gefunden und ist in ihrer theoretischen Begründung etwas unsicher in Bezug auf die physikalische Bedeutung von E_a und A [42]. Sie hat sich jedoch für die homogene Kinetik als sehr nützlich erwiesen.

Für die heterogene Kinetik finden die gleichen Ansätze Verwendung, da Festkörperreaktionen auch als aktivierte Prozesse betrachtet werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass gegenüber homogenen Reaktionen einige fundamentale Unterschiede bestehen. Festkörperreaktionen sind komplexe Vorgänge, die sich in mehrere Teilprozesse unterteilen lassen, wie Bindungsbruch und -bildung, Teilchendiffusion, Aufbau der Produktphase, Desorption von gasförmigen Produkten, Wärmetransport zur Reaktionszone, etc. Ein weiterer Faktor, der den Reaktionsablauf entscheidend prägt, ist die Topochemie, d.h. der Einfluss des Eduktgitters auf das entstehende Produktgitter. Im Festkörper liegt keine freie Beweglichkeit der Teilchen vor, ein Temperaturaustausch zwischen reagierenden Partikeln und dem Lösungsmittel entfällt. Somit ist mit einer inhomogenen Temperaturverteilung zu rechnen. Der für die homogene Kinetik eingeführte Begriff der Reaktionsordnung hat bei heterogenen Reaktionen keine sinnvolle physikalische Bedeutung mehr [43]. Mit vergleichbaren Methoden bestimmte Aktivierungsenergien sind in Festkörperreaktionen wesentlich grösser als in Lösung. Dies drückt sich dadurch aus, dass feste Reaktionen oft in einem recht engen Temperaturintervall ablaufen. Der Prozess kann erst beginnen, wenn die Energiebarriere für das gesamte System überschritten wird, dafür läuft er dann aber relativ rasch ab.

Die aufgezählten Unterschiede zeigen, dass der Uebergang von der homogenen zur heterogenen Kinetik nicht ohne Schwierigkeiten vollzogen werden kann. Als Ausdruck der Unsicherheit kann der sogenannte Kompensationseffekt [44] gewertet werden. Wenn auch über dessen theoretische Begründung Differenzen bestehen [45,46], so hat sich doch gezeigt, dass bei Festkörperreaktionen die Ak-

tivierungsenergie und der präexponentielle Faktor nicht unabhängig voneinander sind, sondern gemäss Gl.(3) über die Konstanten a und b in Beziehung stehen.

$$\log(A) = a \cdot E_a + b \quad (3)$$

Draper [47] hat als einziger eine Theorie entwickelt, die unabhängig von der Arrhenius-Gleichung ist. Er nimmt an, dass heterogene Reaktionen keine Aktivierungsenergie besitzen, sondern der Wärmeaustausch zwischen der Probe und der Umgebung zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Prozesses wird. Diese Theorie hat allerdings keine grosse Anerkennung gefunden, obwohl sie bis heute auch nicht widerlegt worden ist.

Garn [48], Šesták [43,49] und andere haben in Uebersichtsartikeln die Denkweise der Festkörperkinetik resümiert. Diese und weitere Autoren [50-52] weisen eindringlich darauf hin, dass die aus thermoanalytischen Daten gewonnen kinetischen Parameter mit Unsicherheiten behaftet sind und deshalb der Stützung durch unabhängige Messungen bedürfen. Neben der Röntgendiffraktometrie wird dabei hauptsächlich auf die optische Mikroskopie verwiesen. Trotz diesen Forderungen sind derartige kombinierte Untersuchungen in der Literatur jedoch sehr selten zu finden.

2.3.2. Reaktionsmechanismen

Für Festkörperreaktionen wird die Verwendung von Konzentrationen hinfällig. Man hat deshalb die Umsatzvariable α eingeführt, die den zur Zeit t_x reagierten Bruchteil wiedergibt. Sie nimmt Werte zwischen 0 und 1 an und wird für DSC-Messungen wie in Abb. 4 dargestellt berechnet. Dabei wird stillschweigend angenommen, dass die Reaktionsenthalpie und der Reaktionsumsatz direkt proportional zueinander sind.

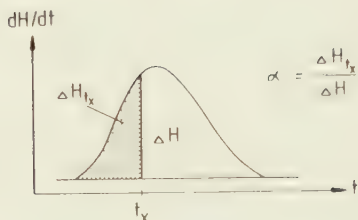


Abb. 4: Berechnung der Umsatzvariablen α für DSC-Kurven.

Die Verwendung von α in Gl. (1) führt zu

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

oder nach Umformung in integrierter Form

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \cdot t \quad (5)$$

Die Funktion $f(\alpha)$ ist eine mathematische Beziehung zur Beschreibung des Reaktionsmechanismus'. Ihre integrierte Form, die linke Seite von Gl. (5), wird in der Literatur oft auch als $g(\alpha)$ bezeichnet. Die in Tab. 1 aufgeführten Ausdrücke für $g(\alpha)$ wurden Arbeiten von Delmon [53], Young [54], Šesták und Berggren [49] und Sharp et al. [55] entnommen. Sie wurden empirisch oder aufgrund von theoretischen Überlegungen für die Bildung von Keimen, die Wanderung von Phasengrenzen oder für Diffusionsvorgänge gefunden. Damit ein Geschwindigkeitsgesetz als für die Reaktion repräsentativ betrachtet werden kann, muss es über einen grossen Bereich von α Gültigkeit haben. Die Anfangs- und Endphase der Reaktion sind dagegen meist separat zu behandeln. Es wurde gezeigt [49], dass die Ausdrücke für $g(\alpha)$ in Tab. 1 durch die allgemeine Gleichung (6)

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot \alpha^n \cdot (1-\alpha)^m \cdot [-\ln(1-\alpha)]^r \quad (6)$$

mit geeigneten Exponenten n , m , r dargestellt werden können. In einem noch einfacheren Ansatz wird die Beziehung (7) verwendet.

Sym- bol *	$g(\alpha)$	Name, Reaktionstyp
1 D1	α^2	Parabolisches Gesetz, eindimensionale Diffusion mit konstantem Diffusionskoeffizienten
2 D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	Valensi-Gleichung, zweidimensionale Diffusion mit zylindrischer Symmetrie
3 D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	Jander-Gleichung, dreidimensionale Diffusion mit sphärischer Symmetrie
4 D4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	Ginstling-Brounshtein-Gleichung, dreidimensionale Diffusion mit sphärischer Symmetrie
5 B1	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	Phasengrenzreaktion mit zweidimensionalem Wachstum der Grenzschicht
6 B2	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	Phasengrenzreaktion mit dreidimensionalem Wachstum der Grenzschicht
7 B3	α	Phasengrenzreaktion mit linearem Wachstum der Grenzschicht
8 N1	$-\ln(1-\alpha)$	Mampel-Gleichung, Keimbildungsgesetz, ein Keim pro Teilchen
9 N2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	Avrami-Erofeyev-Gleichung, Keimbildungsgesetz
10 N3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	ibid.
11 N4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	ibid.
12 N5	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	ibid.
13 P1	$\alpha^{2/3}$	Potenzgesetz, Keimbildung
14 P2	$\alpha^{1/2}$	ibid.
15 P3	$\alpha^{1/3}$	ibid.
16 P4	$\alpha^{1/4}$	ibid.

Tab. 1: Gebräuchliche Ausdrücke in Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für Festkörperreaktionen (nach [49,53-55]).* Die in Anlehnung an Battezzati et al. [56] verwendeten Symbole geben den Reaktionsmechanismus besser wieder als der von Sharp et al. [55] eingeführte Formalismus, der sich auf die mathematische Form der Gleichungen bezieht.

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (7)$$

Verschiedenen Exponenten n entsprechende Reaktionsmechanismen für Phasenumwandlungen sind von Christian [19] tabelliert worden.

Bei isothermen Versuchen wird das Zeitgesetz, welches am besten mit den experimentellen Daten in der Form von α_i, t_i -Wertepaaren übereinstimmt, üblicherweise durch eine Linearitätsprüfung der grafischen Darstellung von berechneten Werten $f(\alpha_i)$ gegen die Zeit für verschiedene kinetische Gesetze $f(\alpha) = k(T) \cdot t$ bestimmt [57]. Der Vergleich experimenteller Messpunkte mit theoretisch berechneten Daten auf der Basis der reduzierten Zeit ($t_{\text{red}} = t/t_{\alpha=0.5}$) und weitere Methoden werden von Brown und Galwey [51] beschrieben. Die Messung bei konstanter Temperatur ist zeitaufwendig, müssen doch mehrere Proben bei verschiedenen Temperaturen erfasst werden.

Den eher klassischen isothermen stehen die modernen nicht-isothermen Methoden gegenüber. Diese besitzen den grossen Vorteil, dass aus einer einzigen thermoanalytischen Kurve sämtliche kinetischen Parameter ermittelt werden können. Dies bedeutet neben wesentlich geringeren Probenmengen auch eine enorm verkürzte Messzeit. Dazu fällt auch die bei isothermen Experimenten mögliche frühzeitige Reaktion beim Aufheizen auf die Messtemperatur weg. Dagegen ist die Auswertung von dynamischen Kurven weit aufwendiger. Die hierzu verwendeten Verfahren sind leider nicht über alle Zweifel erhaben, was sich auch in der ständig wachsenden Anzahl entsprechender Publikationen ausdrückt. Ein Hauptgrund für die bestehenden Unsicherheiten liegt in der Verwendung der Arrhenius-Gleichung (2), die für konstante Temperatur aufgestellt worden ist. Die Diskussionen kreisen häufig um das Thema, ob dieser Ansatz für nicht-isotherme Bedingungen überhaupt zulässig sei. Es gibt Autoren, die dessen Gültigkeit bei dynamischen Messungen verneinen [58] oder nur in Spezialfällen zulassen [59]. Trotz diesen Zweifeln hat jedoch die Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten $k(T)$ durch die Arrhenius-Beziehung bei Festkörperreaktionen eine verbreitete Anwendung gefunden.

Für dynamische Bedingungen muss die Heizrate q eingeführt werden,

$$q = \frac{dT}{dt} = \text{konst.} \quad (8)$$

was, in Gl. (5) eingesetzt, zur Basisgleichung (9) für die nicht-isotherme Kinetik führt.

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{q} \cdot \int_0^T k(T) dT \quad (9)$$

Das linke Integral von Gl. (9) besitzt meist eine analytische Lösung, das rechte hingegen nicht. Šatava [60] hat gezeigt, dass $\ln[g(\alpha)]$, mit der den Prozess richtig beschreibenden Funktion $g(\alpha)$, eine lineare Funktion der inversen Temperatur ist, wenn die Aktivierungsenergie einen gewissen Wert nicht unterschreitet. Eine grafische Darstellung von $\ln[g(\alpha)]$ gegen $1/T$ für verschiedene Funktionen $g(\alpha)$ sollte damit über die Linearitätsprüfung zum gültigen Reaktionsmechanismus führen. Der Autor bemerkt aber selber, dass seine Methode nicht besonders empfindlich ist und bisweilen mehrere Lösungen gefunden werden können. Die Linearitätsprüfung wird meist anhand des Korrelationskoeffizienten bei der linearen Regressionsrechnung durchgeführt. Nach Ansicht von Reich und Stivala [61] sind die Korrelationskoeffizienten zu wenig aussagekräftig. Sie suchen daher die kleinste Standardabweichung für Wertepaare (α_1, t_1) und verschiedene Funktionen $g(\alpha)$ in Gl. (10).

$$\log \left(\frac{g(\alpha_1)}{g(\alpha_2)} \right) \cdot \frac{T_1^2}{T_2^2} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = E_a / R \quad (10)$$

Die Methode findet bei synthetischen Kurven mit sechs signifikanten Ziffern für α den richtigen Mechanismus mit bestechender Sicherheit. Bei vier signifikanten Ziffern beginnen die Resultate jedoch bereits unsicher zu werden. Für reale Daten, die immer mit Messfehlern behaftet sind und deshalb nicht mehr als höchstens drei signifikante Ziffern besitzen, wird die Methode somit unbrauchbar. In der Praxis finden für die nicht-isotherme Kine-

tik vorwiegend Šesták's Methode mit der Anpassung der Parameter n , m , r und das Šatava-Verfahren Anwendung.

2.3.3. Aktivierungsparameter

Als Aktivierungsparameter werden die Aktivierungsenergie, der präexponentielle Faktor und die Reaktionsordnung n bezeichnet. Die Aktivierungsenergie beschreibt, wie bei der homogenen Kinetik, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Um den präexponentiellen Faktor zu deuten, wurden viele Theorien entwickelt [49 und dort zitierte Literatur]. Allgemein lässt sich sagen, dass A aus zahlreichen Faktoren zusammengesetzt ist, die das System beschreiben, wie beispielsweise die Anzahl von Gitterdefekten, Molekulargewicht, Dichte, Stöchiometrie, dreidimensionale Formfaktoren der Ausgangsteilchen, Gitterschwingungen, aktive Oberfläche, etc. Eine klare Interpretation ist aber bis heute noch nicht gelungen. Mit den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Methoden von Šatava und Šesták lassen sich A und E_a bestimmen, doch sind deren Zahlenwerte stark von der Wahl des richtigen Reaktionsmechanismus' abhängig. Gerade dies ist aber wegen der Unempfindlichkeit beider Verfahren oft recht problematisch. Meist findet daher zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Ausdruck $(1-\alpha)^n$ für $f(\alpha)$ Anwendung. Obwohl einige Autoren [15,16,19] spezifische Reaktionsmechanismen mit bestimmten Werten von n in Verbindung bringen, wird dieser Exponent allgemein als ohne physikalische Bedeutung bei Festkörperreaktionen aufgefasst und nur als mathematischer Verfeinerungsparameter behandelt. In Analogie zur homogenen Kinetik wird die Bezeichnung "Reaktionsordnung" beibehalten.

Zur isothermen Bestimmung der Aktivierungsgrößen wird die Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Trägt man nach Gl. (2) die Werte $\ln[k(T)]$ gegen $1/T$ auf, resultiert eine Gerade mit der Steigung $-E_a/R$ und dem Achsenabschnitt $\ln(A)$.

Bei nicht-isothermen Bedingungen lässt sich dieses einfache Vorgehen nicht anwenden. Nach Kombination der Gleichungen (1), (2), (7) und (8) erhält man die formalkinetische Gleichung (11),

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} \cdot e^{-E_a/RT} \cdot (1-\alpha)^n \quad (11)$$

die in integrierter Form

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1}{q} \cdot \int_0^T A \cdot e^{-E_a/RT} dT \quad (12)$$

lautet. Die verschiedenen nicht-isothermen Methoden zur Bestimmung der Aktivierungsparameter basieren alle auf der Lösung dieser beiden Gleichungen. Drei der wichtigsten werden im Folgenden kurz umrissen. Dabei lässt sich eine grobe Unterteilung in differentielle und integrale Verfahren vornehmen.

Die bekannteste differentielle Methode ist diejenige von Freeman und Carroll [62]. Für die logarithmierte Gl.(11) wird die Differenz von zwei α -T-Paaren gebildet.

$$\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = - \frac{E_a}{R} \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + n \cdot \Delta \ln(1-\alpha) \quad (13)$$

Daraus folgt, dass aus einer grafischen Darstellung von

$\frac{\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)}{\Delta \ln(1-\alpha)}$ gegen $\Delta \left(\frac{1}{T} \right)$ eine Gerade resultieren muss, aus deren

Steigung E_a und deren Achsenabschnitt n bestimmt werden kann. Dieses Verfahren ist deshalb recht beliebt, weil die Reaktionsordnung explizit erhalten wird. Allerdings zeigt sich in der Praxis eine grosse Streuung der Kurvenpunkte, was auf die doppelte Differenzbildung bei der Grösse $\Delta \ln \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)$ zurückzuführen ist. Diese Streuung kann so stark werden, dass eine sinnvolle Auswertung verunmöglicht wird. Boy und Böhme [63] haben dieses Verfahren in der Weise modifiziert, dass sie A ebenfalls mit in die Regressionsrechnung miteinbeziehen. Diese und weitere, von Behnisch et al. [64] zusammengefasste differentielle Methoden haben

allerdings keine Bedeutung erlangt. Den differentiellen Verfahren verwandt sind die Theorien von Kissinger [65] und Ozawa [66], die den Extremwert $d^2\alpha/dt^2 = 0$ berücksichtigen. Diese beiden Methoden bedürfen mehrerer Messungen mit verschiedenen Heizraten, geben also den Vorteil der Einfachmessung preis. Zudem werden sie in ihren theoretischen Grundlagen zum Teil massiv kritisiert [64,67].

Die integralen Methoden gehen von der Lösung der Gl. (12) aus. Die linke Seite dieser Gleichung, das sogenannte Umsatzintegral, lässt sich analytisch lösen.

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad \text{für } n \neq 1 \quad (14)$$

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = -\ln(1-\alpha) \quad \text{für } n = 1 \quad (15)$$

Die rechte Seite, das Temperaturintegral, kann dagegen nicht analytisch, sondern nur durch Näherung gelöst werden. Je nach dem Näherungsprinzip unterscheidet man Lösungen durch a) einfache Approximation und b) Approximation durch Reihenentwicklung. Das erste Auswerteverfahren der nicht-isothermen Kinetik überhaupt von van Krevelen et al. [68] verdankt, wie alle anderen der Gruppe a), die Näherungslösung dem Einführen einer Referenztemperatur. Bekannt ist in diesem Zusammenhang die Methode von Horowitz und Metzger [69]. Die Temperatur wird ausgedrückt durch $\Theta = T - T_{\text{ref}}$, wo T_{ref} eine Referenztemperatur im Reaktionsintervall darstellt, möglichst nahe dem Maximum der Umsatzgeschwindigkeit. Die Näherungslösung für das Temperaturintegral lautet

$$\frac{A}{q} \cdot \int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT \approx e^{\frac{E_a \cdot \Theta}{R \cdot T_{\text{ref}}^2}} \quad (16)$$

Wird die logarithmierte Gl. (14), bez. Gl. (15) gegen Θ aufgetragen, erhält man bei richtig gewähltem n eine Gerade mit der Steigung E_a/RT_{ref}^2 . Um eine genügende Genauigkeit zu erreichen,

darf T_{ref} nicht allzu weit von T_{max} entfernt liegen und muss die Reaktion in einem nicht zu grossen Temperaturintervall ablaufen [64]. Als Nachteil gegenüber der Freeman-Carroll-Methode erweist sich auch, dass der richtige Wert für n gesucht werden muss.

Die Lösung des Temperaturintegrals durch Reihenentwicklung (Gruppe b) geht auf Doyle [70] zurück. Durch Einführen von $x = E_a/RT$ gelangt man zur Funktion $p(x)$, die durch partielle Integration auf das bekannte Exponentialintegral $Ei(-x)$ zurückgeführt werden kann, Gl. (17-19).

$$\frac{A}{q} \cdot \int_0^T e^{-E_a/RT} dT = \frac{A \cdot E_a}{q \cdot R} \cdot \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{A \cdot E_a}{q \cdot R} \cdot p(x) \quad (17)$$

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - Ei(-x) \quad (18)$$

$$Ei(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx = \frac{e^{-x}}{x} \cdot \left[1 - \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} - \frac{3!}{x^3} + \dots \right] \quad (19)$$

Die am häufigsten zitierte Methode von Coats und Redfern [71] benützt drei Glieder dieser Reihentwicklung und kommt so zu einer mit einfachen rechnerischen Mitteln lösbaren Form des Temperaturintegrals, Gl. (20).

$$\frac{A}{q} \cdot \int_0^T e^{-E_a/RT} dT = \frac{A}{q} \cdot \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \right] \cdot \frac{RT^2}{E_a} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (20)$$

Die Kombination von Gl. (20) mit Gl. (14) (oder Gl. (15) für $n = 1$) führt nach kleiner Umformung und logarithmieren zu Gl. (21).

$$\underbrace{\ln \left(\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)} \right)}_Y = \ln \left[\frac{AR}{qE_a} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (21)$$

Bei richtig gewähltem n ergibt das Auftragen von Y gegen $1/T$ eine Gerade, aus deren Steigung und Achsenabschnitt die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor berechnet werden

können. Der Fehler durch den Reihenabbruch bewegt sich unter fünf Prozent, wenn E_a/RT grösser als elf ist. Diese Bedingung ist meist erfüllt und die Präzision von fünf Prozent genügt den Anforderungen, kann doch aufgrund der verwendeten Ansätze in der heterogenen Kinetik mit einer Genauigkeit von weniger als zehn Prozent kaum gerechnet werden [43].

Es existiert eine grosse, man ist versucht zu sagen, unüberschaubare Anzahl weiterer Methoden der nicht-isothermen Kinetik, von denen die wichtigsten in Uebersichtsartikeln [64,67] zusammengefasst sind. Mit der Ausnahme von Draper [47] zeichnet sich jedoch keine durch etwas grundlegend Neues aus, sie basieren alle auf den im Vorangegangenen beschriebenen Prinzipien. Der aktuelle Trend zur Bestückung der thermoanalytischen Geräte mit Kleincomputern erlaubt eine rechnerisch aufwendigere Näherungslösung des Temperaturintegrals oder führt über die Möglichkeit von nicht-linearen Heizprogrammen zu einer exakten Lösung desselben [72]. Die Frage bleibt allerdings offen, inwieweit es sinnvoll ist, einen Höchstgrad an mathematischer Präzision zu erreichen, wenn die theoretischen Grundlagen der Festkörperkinetik nicht jeder Kritik standhalten.

2.3.4. Messtechniken

Die Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgt über die zeit- und temperaturabhängige Ermittlung der Entstehung von Produkten oder des Verschwindens von Edukten. Die Menge eines Stoffes kann mit direkten quantitativen Methoden erfasst werden, oder über irgend eine spezifische physikalische Eigenschaft, die sich mit ihm in einen quantitativen Zusammenhang bringen lässt. Bei den früher üblichen diskontinuierlichen Verfahren wird die bei einer konstanten Temperatur durchgeführte Reaktion in bestimmten Zeitintervallen unterbrochen und der Umsatzgrad bestimmt. Dieses Vorgehen ist sehr zeitraubend, da es eine Vielzahl von Messungen erfordert und wurde deshalb grösstenteils durch kontinuierlich

arbeitende Verfahren ersetzt. Unter diesen haben die thermoanalytischen Methoden eine grosse Bedeutung erlangt. Im Prinzip kann jede Technik, die irgend eine physikalische Grösse in Funktion der Temperatur misst, der Thermoanalyse zugerechnet werden. Verschiedene diesbezügliche Definitionen wurden von Oswald und Dubler [73] diskutiert. Die von der ICTA (International Confederation of Thermal Analysis) akzeptierte Bezeichnung lautet [74]: "Die Thermoanalyse ist eine Gruppe von Techniken, in denen eine physikalische Eigenschaft einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen wird, während die Substanz einem kontrollierten Temperaturprogramm unterliegt." Die für kinetische Belange gebräuchlichsten Verfahren sind TG (Thermogravimetrie), DTA (Differenzialthermoanalyse) und DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Die Thermogravimetrie, deren Prinzip auf der Erfassung von Gewichtsänderungen beruht, wird vorwiegend zur Untersuchung von thermischen Zersetzungsreaktionen eingesetzt. Schon Wagner [75] verwendete eine Apparatur, die man heute als Thermoanalysenwaage bezeichnen könnte, zur Bestimmung der Geschwindigkeit von Deckschichtbildungen bei der Oxidation von Metallen. Seine Messanordnung erlaubte nur ein Arbeiten bei konstanter Temperatur. Im Gegensatz dazu verfügen die modernen kommerziell erhältlichen Geräte über die Möglichkeit, neben isothermen auch dynamische Messungen mit linearer Heizrate durchzuführen. Die Empfindlichkeit hat einen Stand erreicht, der Gewichtsänderungen im μg -Bereich an Einkristallen von unter einem Milligramm problemlos registrieren lässt.

Mit DSC und DTA (eine eingehende Beschreibung dieser Techniken findet sich in [76]) können Reaktionsenthalpien gemessen werden. Dies erlaubt gegenüber der TG einen umfassenderen Anwendungsbe- reich, da zusätzlich auch Reaktionen ohne Gewichtsänderungen, wie die Phasenumwandlungen sie darstellen, erfasst werden können. Grundsätzlich lässt sich auch hier unter isothermen oder nicht-isothermen Bedingungen arbeiten. Das isotherme Verfahren ist je-

doch für kinetische Untersuchungen ungeeignet, da der Wärmefluss pro Zeiteinheit dabei zu gering wird. Dies macht, besonders bei kleinen Probemengen, die exakte Registrierung der Wärmemengen problematisch. Duswalt [77] konnte diese Schwierigkeiten durch Verwendung stark exothermer Zersetzungsreaktionen umgehen und Aktivierungsenergien aus isotherm gemessenen DSC-Daten erhalten. Im speziellen Fall der Phasenumwandlungen muss dynamisch gemessen werden, weil viele Uebergänge nur oberhalb einer bestimmten Temperatur stattfinden. Bei Temperaturen unterhalb des kritischen Umwandlungspunktes verharren diese Substanzen in der Tieftemperaturmodifikation. DTA-Studien an den Systemen Vaterit/Kalzit und Aragonit/Kalzit [78] und DSC-Untersuchungen an Phtalocyaninen [79] haben gezeigt, dass sich diese Methoden eignen, um kinetische und mechanistische Daten für Phasenumwandlungen zu gewinnen.

Eine wertvolle Ergänzung stellt die DTA-Mikroskopie dar [80,81], mit der sich Keimbildungs- und Wachstumsvorgänge optisch verfolgen lassen, während simultan dazu die Reaktionswärmen gemessen werden. Abschliessend sei noch die quantitative Röntgendiffraktometrie [82] erwähnt, bei der allerdings nur isotherme und meist diskontinuierliche Anwendungen bekannt sind. Sie eignet sich zur Untersuchung von Pulverreaktionen oder von Deckschichtbildungen an grösseren Einkristallflächen.

2.4. Das Rechenprogramm TA-KIN

2.4.1. Zweck und Aufbau des Programms

Die im Abschnitt 2.3. beschriebenen Methoden der nicht-isothermen Kinetik verwenden alle grafische Darstellungen oder Linearitätsprüfungen durch Regressionsrechnung. Die dazu notwendigen Rechenoperationen lassen sich in den meisten Fällen mit einem Taschenrechner durchführen, allerdings wird der Zeitaufwand bei grösseren Datenmengen dabei sehr beträchtlich, sodass sich die Verwendung eines grösseren Rechners mit Plot-Hardware aufdrängt. Zu diesem Zweck wurde das Rechenprogramm TA-KIN geschaffen. Dies erfolgte neben dem Ziel einer beschleunigten Auswertung der Messdaten auch im Hinblick auf die Simulation von thermoanalytischen Kurven. Die Verwendung synthetischer Daten soll einerseits einen qualitativen Vergleich der verschiedenen Auswertemethoden erlauben und andererseits die Möglichkeit bieten, den Einfluss verschiedener Grössen auf die Form und Lage der Kurven zu studieren.

Das Programm ist in FORTRAN IV geschrieben und wurde auf der Rechenanlage IBM 3033 der Universität Zürich installiert. Zur Ausführung der grafischen Darstellungen gelangte ein on-line arbeitender Versatec-Plotter (Modell 1200) unter Verwendung der entsprechenden Plot-Software (Versaplot-07) zum Einsatz. Von einem Hauptprogramm aus, das im Wesentlichen nur Steuerfunktionen ausübt, werden die fünf sich auf der gleichen hierarchischen Ebene befindlichen Unterprogramme TALFIN, COARED, FRECAR, HORMEZ und MECHAN aktiviert.

TALFIN liest reale Daten in Form von α -T-Wertepaaren oder erzeugt Daten mit Hilfe des Funktionsunterprogramms ALFA, wenn Aktivierungsenergie, präexponentieller Faktor, Heizrate und ein Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz vorgegeben werden. Die Daten stehen anschliessend den anderen Unterprogrammen zur weiteren Verarbeitung zur Verfügung. TALFIN führt auch grafische Darstellungen von α in Funktion der Temperatur aus. Durch Auftragen

des Differentialquotienten $\Delta\alpha/\Delta T$ gegen T lassen sich der DTA verwandte Peakformen simulieren.

Die Unterprogramme COARED, FRECAR und HORMEZ berechnen Aktivierungsparameter nach den Methoden von Coats und Redfern, Freeman und Carroll, sowie Horowitz und Metzger durch lineare Regression, wobei auch eine grafische Darstellung der Funktionswerte erfolgen kann. Da nur das Freeman-Carroll-Verfahren die Reaktionsordnung n explizit liefert, kann in COARED und HORMEZ mit acht verschiedenen Werten für n gleichzeitig gerechnet werden, worauf die Kurve mit der höchsten Linearität den wahrscheinlichsten Wert liefert. Es wurde darauf verzichtet, n mit in die Verfeinerung einzubeziehen, um dem Experimentator Entscheidungsfreiheit zu gewähren.

Im Unterprogramm MECHAN wird versucht, nach der Methode von Šatava mit den Funktionen $g(\alpha)$ aus Tab.1 den Reaktionsmechanismus zu bestimmen. Dabei können alle sechzehn, eine Auswahl acht häufig auftretender oder eine beliebige Zusammenstellung von Geschwindigkeitsgesetzen für die Rechnung herangezogen werden. Wiederum entscheidet das Programm nicht selbständig über den zutreffenden Mechanismus, sondern liefert nur grafische Darstellungen und Korrelationskoeffizienten der Regressionsrechnung, sowie aus der Verfeinerung gewonnene Aktivierungsenergien.

Die allgemeine Philosophie von TA-KIN, möglichst viele Entscheidungen nicht durch das Programm, sondern den Benutzer vorzunehmen, hat ihre Wurzeln in den bereits zum Ausdruck gekommenen Unsicherheiten der theoretischen Grundlagen für die nicht-isotherme Kinetik. Letzteres ist auch der Grund dafür, dass relativ alte Auswerteverfahren benutzt werden. Neuere Methoden, die ebenfalls mit Rechenprogrammen arbeiten, liefern selbständig, aber auch kritiklos, sämtliche Aktivierungsgrößen durch multiple lineare Regression [83] oder durch simultane Anwendung verschiedener Literaturverfahren mit anschliessender Ausmittlung der errechneten Werte [56].

2.4.2. Simulation von thermoanalytischen Kurven

Die Simulation von thermoanalytischen Kurven macht von den gleichen Ansätzen Gebrauch, die auch für die Auswertung benutzt werden. Die Generierung der Daten in TA-KIN erfolgt auf der Basis von Gl. (22),

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + \ln\left(\frac{A \cdot R}{q \cdot E_a}\right) + \ln(P) \quad , \quad (22)$$

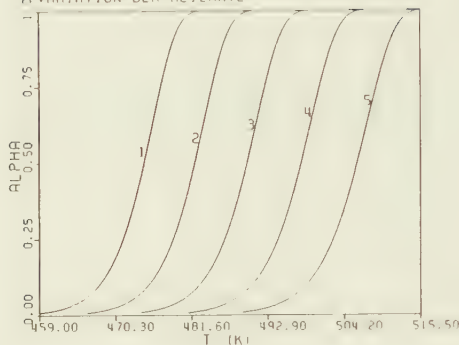
$$\text{wo } P = 1 - 2! \cdot RT/E_a + 3! \cdot (RT/E_a)^2 - 4! \cdot (RT/E_a)^3 + \dots \quad (23)$$

Das Programm berechnet 21 Glieder dieser Reihe. Für $g(\alpha)$ stehen die 16 Funktionen aus Tab. 1 oder die allgemeine Funktion $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ in ihrer integrierten Form (Gl. (14) und (15)) zur Verfügung. Beim Einsatz der Geschwindigkeitsgesetze D2 und D4 ist Gl. (22) nur mit einer Näherung lösbar, was im Programm durch Verwendung des Newtonschen Approximationsverfahrens verwirklicht wird. Die synthetischen Daten lassen sich nicht ohne Weiteres mit realen Kurven vergleichen, da spezifische Wärmen der Proben, die apparativ bedingte Temperatur-Zeit-Differenz bei DTA- und DSC-Messungen, sowie Einflüsse des Druckes und der Atmosphäre unberücksichtigt bleiben.

Die Abb. 5-8 zeigen einige Beispiele simulierter Kurven mit verschiedenen variablen Grössen. Daraus wird deutlich, dass die Aktivierungsenergie die Lage der Kurven am stärksten beeinflusst (Abb. 6). Aber auch die Steigerung der Heizrate von 0.5 auf 8.0 °/min verschiebt die Kurven in Abb. 5 um rund 30 K. Bei der praktischen Messung erscheint es daher ratsam, alle Experimente mit der gleichen Heizrate durchzuführen, obwohl diese in den nicht-isothermen Auswertemethoden miteinbezogen wird. Dies erlaubt einen direkten Vergleich gemessener Kurven, ohne sie durch Einführung der reduzierten Zeit normieren zu müssen.

Aus Abb. 7 wird ersichtlich, dass unterschiedliche Zeitgesetze vor allem auf die Form der Kurven und damit auf den Reaktions-

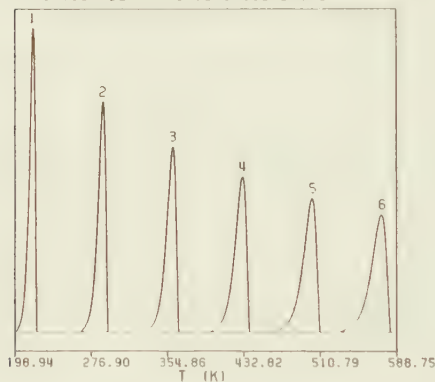
SIMULATION VON ALPHA-T-KURVEN
VARIATION DER HEIZRATE



NO	EA KJ/MOL	LOG (Z)	HR G/MIN	F
1	167.00	17.00	0.500	11
2	167.00	17.00	1.000	11
3	167.00	17.00	2.000	11
4	167.00	17.00	4.000	11
5	167.00	17.00	8.000	11

Abb. 5

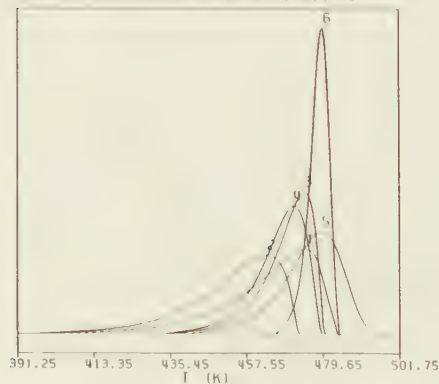
SIMULATION VON ALPHA-T-KURVEN, PEAKFORM
VARIATION DER AKTIVIERUNGSENERGIE



NO	EA KJ/MOL	LOG (Z)	HR G/MIN	F
1	120.00	28.00	2.000	6
2	160.00	28.00	2.000	6
3	200.00	28.00	2.000	6
4	240.00	28.00	2.000	6
5	280.00	28.00	2.000	6
6	320.00	28.00	2.000	6

Abb. 6

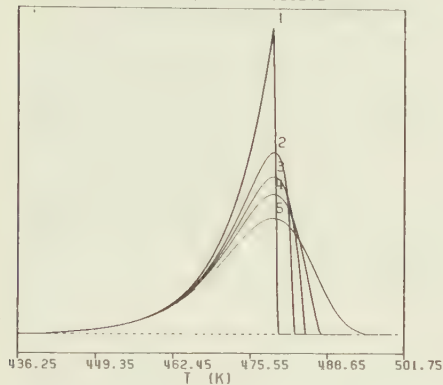
SIMULATION VON ALPHA-T-KURVEN, PEAKFORM
VERSCHIEDENE GESCHWINDIGKEITSGESETZE



NO	EA KJ/MOL	LOG (Z)	HR G/MIN	F
1	250.00	27.00	5.000	2
2	250.00	27.00	5.000	4
3	250.00	27.00	5.000	5
4	250.00	27.00	5.000	6
5	250.00	27.00	5.000	9
6	250.00	27.00	5.000	11

Abb. 7

SIMULATION VON ALPHA-T-KURVEN, PEAKFORM
VARIABLEN EXPONENT, ALLG. GESETZ



NO	EA KJ/MOL	LOG (Z)	HR G/MIN	N
1	250.00	27.00	5.000	0.000
2	250.00	27.00	5.000	0.333
3	250.00	27.00	5.000	0.500
4	250.00	27.00	5.000	0.667
5	250.00	27.00	5.000	1.000

Abb. 8

ablauf wirken. Die in Kolonne F aufgeführten Zahlen in Abb. 7 beziehen sich auf die Numerierung der Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze in Tab. 1. Die diffusionskontrollierten Reaktionen (Nr. 1 und 2) zeichnen sich durch einen schleppenden Verlauf aus, während der mit einem Keimbildungsgesetz verbundene Prozess (Nr. 6) in einem kleinen Temperaturintervall abläuft. Die relative Lage der Peakmaxima, die der höchsten Reaktionsgeschwindigkeit entsprechen, ist dabei von zweitrangiger Bedeutung. Werden die Kurven bei variierendem n mit dem allgemeinen Gesetz $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ erzeugt (Abb. 8), unterscheiden sie sich erst nach dem Peakmaximum klar voneinander. Extrapolierte Anfangs- und Peaktemperatur sind identisch, der Einfluss des Exponenten macht sich vor allem durch langsames Abklingen der Reaktion bei steigenden Werten von n bemerkbar. Dies führt bei konstanten Peakflächen zu unterschiedlichen Peakhöhen.

2.4.3. Vergleichende Bestimmung der Aktivierungsparameter

Beispiel 1 soll das Vorgehen beim Auswerten von Daten illustrieren und gleichzeitig einen Vergleich verschiedener Auswerteverfahren erlauben. Zu diesem Zweck wurde die Kurve in Abb. 9 mit $E_a = 335 \text{ kJ/Mol}$, $\log(A) = 44$, $q = 5 \text{ }^\circ/\text{min}$ und dem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz B1, das eine Phasengrenzenreaktion mit zweidimensionalem Wachstum der Grenzschicht beschreibt, künstlich erzeugt.

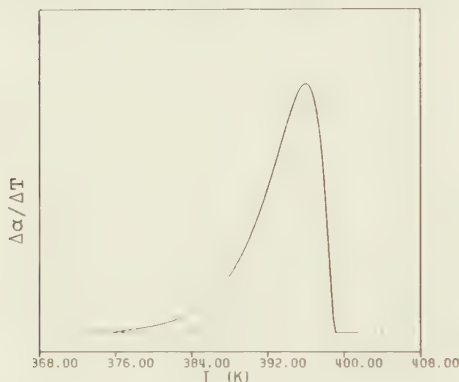


Abb. 9: Künstlich erzeugte thermoanalytische Kurve im Beispiel 1.

Die Anwendung der Freeman-Carroll-Methode liefert eine Aktivierungsenergie von $(334 \pm 0.8) \text{ kJ/Mol}$ und eine Reaktionsordnung von 0.49 ± 0.01 bei einem Korrelationskoeffizienten von 0.9999. Die Übereinstimmung in der Aktivierungsenergie mit dem vorgegebenen Wert ist ausgezeichnet. Allerdings ist zu beachten, dass synthetische im Gegensatz zu realen Kurven keine Streuungen aufweisen, welche der Anwendung des Freeman-Carroll-Verfahrens oft Grenzen setzen. In solchen Fällen, wie auch zur Bestimmung des präexponentiellen Faktors A , muss auf andere Methoden ausgewichen werden.

Die grafische Darstellung nach Coats und Redfern (Abb. 10) mit fünf verschiedenen Exponenten zeigt für $n = 0.5$ eine Gerade mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9999. Anhand der Regressionsrechnung dieser Kurve wird die Aktivierungsenergie zu

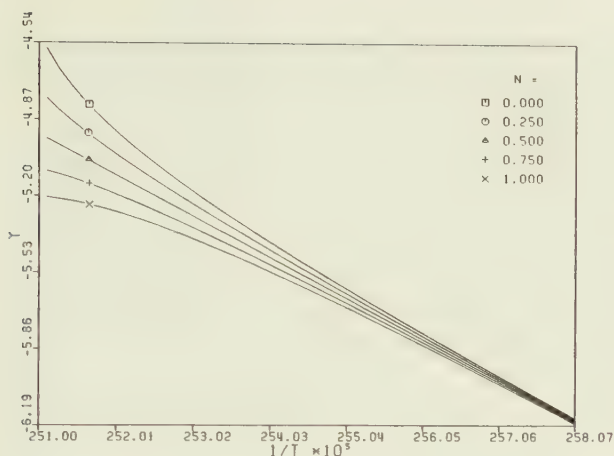


Abb. 10:

Coats-Redfern-Plot,
Beispiel 1.
Korrelationskoeffi-
zienten:

n = 0.00	0.9962
n = 0.25	0.9989
n = 0.50	0.9999
n = 0.75	0.9987
n = 1.00	0.9946

(335.1 $\pm$ 0.9) kJ/Mol und der Zehnerlogarithmus des präexponentiellen Faktors zu 44.3 $\pm$ 0.1 bestimmt. Die Übereinstimmung mit den zur Erzeugung der Daten verwendeten Werten ist wiederum sehr gut. Dies ist einerseits nicht erstaunlich, da Gl.(22) mit der Coats-Redfern-Gleichung (21) nahe verwandt ist. Andererseits wurde aber für die Auswertung das spezifische Reaktionsgesetz B1 nicht berücksichtigt. Der Wert von 0.5 für die Reaktionsordnung kann dahingehend interpretiert werden, dass er im allgemeinen Gesetz einer Phasengrenzenreaktion entspricht. Einige Vorsicht ist bei der Wahl des Verfeinerungsbereichs geboten, weisen doch alle Kurven in Abb. 10 im Bereich 0 < α < 0.35 eine gute Linearität auf. Massgebend sind also erst die Daten für α > 0.35. Im vorliegenden Fall wurde die Regression über den gesamten Reaktionsbereich durchgeführt, was durch die ausgezeichnete Linearität bei n = 0.5 gerechtfertigt ist. Reale Kurven weisen dagegen in der Regel einen kleineren Linearitätsbereich auf. Die Korrelationskoeffizienten liegen alle nahe bei 1.00 und sind für sich allein nicht besonders aussagekräftig. Um bei künstlich erzeugten Kurven eine Signifikanz zu besitzen, müssen sie den Wert von 0.9999 erreichen.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie nach Horowitz und Metzger bei einem gesetzten Wert von 0.5 für die Reaktionsordnung liefert (347.1 ± 0.4) kJ/Mol mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9999. Dies ist um 3.6% zu hoch, lässt sich aber in Anbetracht früherer Diskussionen (Abschnitt 2.3.3.) akzeptieren. Auch hier wird die beschränkte Aussagekraft des Korrelationskoeffizienten deutlich. Obwohl dieser sehr hoch ist, zeigt doch der Horowitz-Metzger-Plot (Abb. 11) eine schwache Abweichung von der Geraden. Dies rührt sicher nicht von der Wahl einer falschen Referenztemperatur her, denn diese wird durch das Programm exakt bestimmt, sondern ist vermutlich den mit dem Näherungsverfahren verbundenen Vernählässigungen zuzuschreiben.

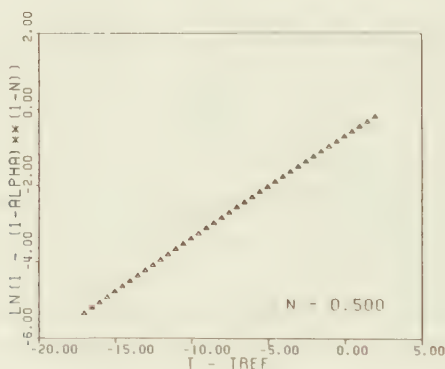
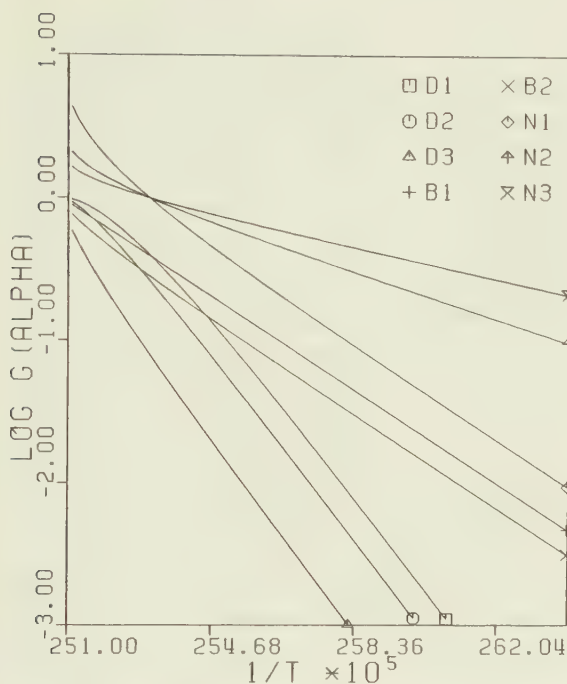


Abb. 11: Horowitz-Metzger-Plot, Beispiel 1.

Abschliessend wurde versucht, nach der Šatava-Methode mit acht ausgewählten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen den Reaktionsmechanismus zu finden. Die Zuordnung gelingt anhand der grafischen Darstellung (Abb. 12) und der zugehörigen Korrelationskoeffizienten in diesem Fall eindeutig und führt zum vorgegebenen Zeitgesetz B1. Die Aktivierungsenergie errechnet sich aus der Steigung der B1-Geraden zu (337.3 ± 3.4) kJ/Mol.



Korrelations-
koeffizienten:

D1	0.9962
D2	0.9992
D3	0.9993
B1	0.9999
B2	0.9994
N1	0.9947
N2	0.9947
N3	0.9947

Abb. 12: Šatava-Plot mit acht Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen, Beispiel 1.

2.4.4. Zur Signifikanz der abgeleiteten Reaktionsmechanismen

Obwohl sich im Beispiel 1 die Geschwindigkeitsgesetze B1 und B2 im Šatava-Plot erst bei α -Werten über 0.5 unterscheiden, wo B2 leicht von der Linearität abzuweichen beginnt, lässt sich doch der zutreffende Reaktionsmechanismus mit hoher Sicherheit bestimmen. Dass diese Differenzierung zwischen verschiedenen Zeitgesetzen nicht immer derart klar auszuführen ist, zeigt die Fallstudie im Beispiel 2. Hier wurden die thermoanalytischen Daten mit $E_a = 209.2 \text{ kJ/Mol}$, $\log(A) = 24$, $q = 5 \text{ }^\circ/\text{min}$ und den Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzen a) D4 (Ginstling-Brounshtein-Gleichung, dreidimensionale Diffusion), b) B2 (Phasengrenzreaktion mit dreidimensionalem Wachstum der Grenzschicht) und

2) \ 1)	D4	B2	N2
D1	0.9959	0.9866	0.9637
D2	0.9994	0.9948	0.9788
D3	0.9982	0.9999	0.9952
D4	0.9999	0.9977	0.9858
B1	0.9997	0.9989	0.9895
B2	0.9982	0.9999	0.9952
B3	0.9959	0.9866	0.9637
N1-N5	0.9904	0.9958	0.9999
P1-P4	0.9959	0.9866	0.9637

Tab. 2:
Korrelationskoeffizienten, Beispiel 2, 1) erzeugendes, 2) auswertendes Zeitgesetz.

c) N2 (Keimbildungsgesetz nach Avrami und Erofeyev) erzeugt. Auf diese drei Datensätze wurde anschliessend das Šatava-Verfahren mit allen 16 zur Verfügung stehenden Zeitgesetzen angewendet, woraus die Kurven in den Abb. 13-15 und die entsprechenden Korrelationskoeffizienten in Tab.2 resultierten. Die grafische Darstellung erfolgt bei der Verwendung von 16 Funktionen

im Sinne einer besseren Uebersichtlichkeit in zwei Teilen. Im Fall 2a (D4) ergibt der Šatava-Plot mit dem Zeitgesetz D4 eine Gerade und den höchsten Korrelationskoeffizienten. Die Abgrenzung gegenüber D2 und B1 aufgrund der Korrelationskoeffizienten ist bei den minimalen Differenzen von 0.0005 und 0.0002 nicht mehr sicher gewährleistet, doch lässt sie sich anhand der Kurvenbetrach-

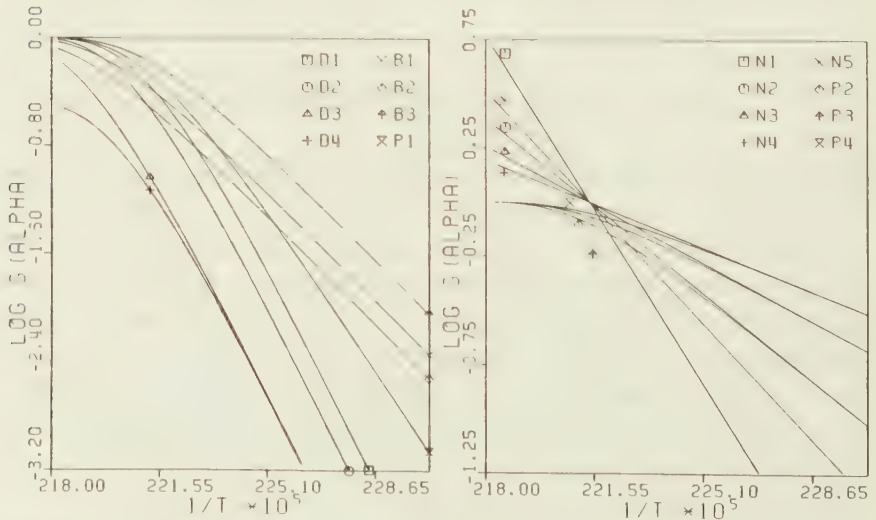


Abb. 13: Šatava-Plot für das Beispiel 2c.

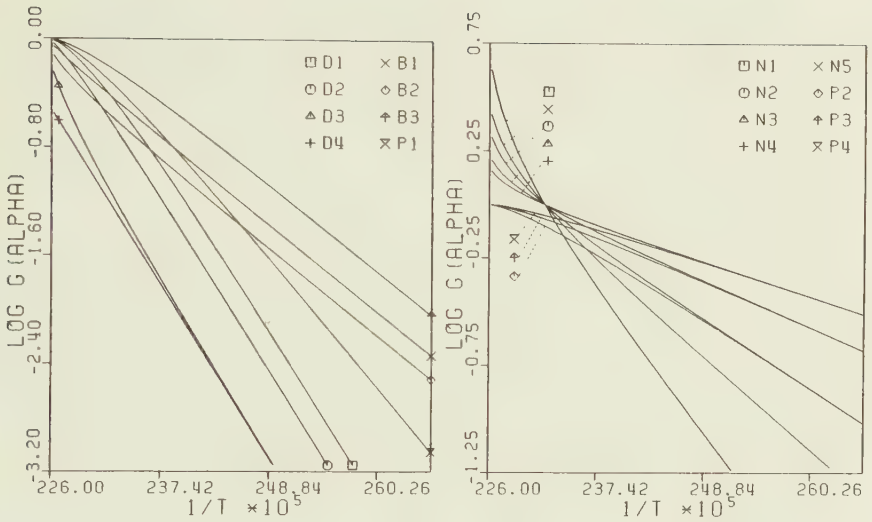


Abb. 14: Šatava-Plot für das Beispiel 2a.

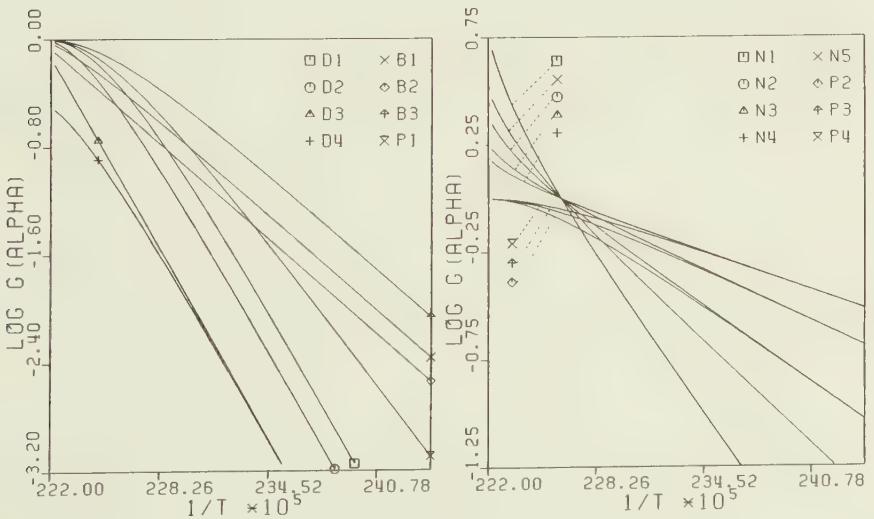


Abb. 15: Šatava-Plot für das Beispiel 2b.

tung machen, allerdings wiederum erst bei $\alpha > 0.5$. Diese Unempfindlichkeit in Bezug auf das Unterscheidungsvermögen bei tiefen α -Werten ist eine Eigenheit der Šatava-Methode. Sie ist zurückzuführen auf die Einheit der Abszisse [K^{-1}], was eine Verzerrung der α -Skala auf dieser Achse zur Folge hat. Auch die Logarithmierung der Ordinatenwerte bewirkt bei kleinen α -Werten ein relativ indifferentes Verhalten der Kurven.

Der mit dem Zeitgesetz B2 simulierte Fall 2b weist zwei Lösungen auf, mit exakter Linearität und maximalen Korrelationskoeffizienten für D3 und B2. Diese Koinzidenz erklärt sich durch die mathematische Aehnlichkeit der beiden Formeln (vgl. Tab. 1), indem D3 die quadratische Form von B2 darstellt. Die logarithmische Auftragung bewirkt nur eine Ueberhöhung der einen Kurve um den Faktor zwei. Gerade dies lässt sich aber zur Differenzierung ausnützen. Nach der Šatava-Methode lässt sich für jede beliebige Kurvensteigung eine Aktivierungsenergie berechnen, in diesem Fall (429.0 ± 8.0) kJ/Mol für D3 und (210.7 ± 2.0) kJ/Mol für B2. Der Vergleich dieser beiden Werte mit andersartig bestimmten Aktivierungsenergien (nach Coats-Redfern oder Freeman-Carroll) führt eindeutig auf den Mechanismus B2.

Ebenfalls nur im Exponenten unterscheiden sich die Potenzgesetze P1-P4, zu denen auch D1 und B3 gezählt werden können. Aehnliches gilt für die Keimbildungsgesetze N1-N5. Die mit der Funktion N2 erzeugten Daten im Beispiel 2c ergeben im Šatava-Plot bei allen fünf Keimbildungsgesetzen perfekte Geraden (Abb. 15). Zur weiteren Differenzierung innerhalb dieser Gruppe wurde die Berechnung der Aktivierungsenergie nach Freeman und Carroll (208.7 ± 0.5) kJ/Mol herangezogen, was nur mit dem vorgelegten Mechanismus N2 in guter Uebereinstimmung steht.

Aus den Abb. 13-15 ist ersichtlich, dass sich die Kurven für die Keimbildungsgesetze N1-N5 immer deutlich von allen anderen Kurven unterscheiden. Für einen gegebenen Datensatz lässt sich somit die Frage nach dem Vorherrschen eines Keimbildungsmechanismus' immer eindeutig positiv oder negativ beantworten. Die Unterscheidung

zwischen Mechanismen, die durch Diffusionsphänomene oder die Geschwindigkeit des Phasengrenzenwachstums charakterisiert sind, gelingt dagegen mit der Šatava-Methode allein nicht immer eindeutig. Für simulierte thermoanalytische Daten lässt sich das zutreffende Gesetz unter Zuzug einer weiteren Auswertemethode der nicht-isothermen Kinetik anhand des Vergleichs der Aktivierungsenergien mit hoher Sicherheit finden. Die Streuung realer Messdaten kann dagegen feine Unterschiede zwischen einzelnen Kurven verwischen und so die Bestimmung eines spezifischen Zeitgesetzes unsicher werden lassen. In Abb. 14 zeigen beispielsweise die Kurven B1 und B2 annähernd die gleiche Steigung und nur kleine Unterschiede in der Linearität. Werden letztere durch Messschwankungen überdeckt, lässt sich nicht mehr zwischen B1 und B2 differenzieren. Die Abgrenzung gegenüber der Diffusionsgesetzen, von denen D3 ja auch eine perfekte Linearität besitzt, und den Keimbildungsgesetzen gelingt aber über den Vergleich der Aktivierungsenergien ohne Weiteres. Die Abb. 12-15 machen deutlich, dass bei kleinen α -Werten (unter 0.1) die grafische Darstellung von $\log[g(\alpha)]$ gegen $1/T$ in allen Fällen eine hohe Linearität besitzt. Nach Šatava bestimmte Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze können daher nur als repräsentativ angesehen werden, wenn sie über einen grossen Bereich des Reaktionsverlaufs, bis möglichst nahe an den Wert $\alpha = 1.0$, Geltung haben.

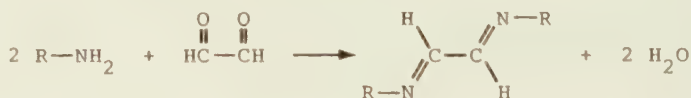
3. EXPERIMENTELLES

3.1. Präparatives

Alle synthetisierten Komplexe zeigen eine mässige bis starke Hydrolyseempfindlichkeit, zurückzuführen auf einen Austausch der Diazabutadienliganden gegen Wasser. Aus diesem Grund wurden sämtliche Arbeiten unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Alle Lösungsmittel waren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Wo die Handhabung in geschlossenen Gefässen unmöglich war, wurde in einem Schutzgasbeutel (Glove Bag X-27-27, Instruments for Research and Industry, Cheltenham USA) unter ständiger Stickstoffspülung gearbeitet. Die organischen Liganden neigen bereits bei Raumtemperatur zur Polymerisation. Aus diesem Grund wurden sie bei -30°C aufbewahrt.

3.1.1. Darstellung der Liganden

Die N,N'-disubstituierten Ethylendiimin-Liganden lassen sich durch Kondensation von primären Aminen mit Glyoxal erhalten.



Einige solcher Verbindungen wurden bereits von Kliegman und Barnes [85] und tom Dieck [14,86] dargestellt, wie aus Tab. 3 hervorgeht. Da alle Synthesen ähnlich verlaufen, wird die Methode nur bei der Präparation des ersten Liganden eingehend beschrieben.

Die vollständige Bezeichnung der Liganden wird nur in den Ueberschriften dieses Kapitels gegeben, anschliessend finden die in Klammern gesetzten Kurznamen Anwendung. Für eine Uebersicht der verwendeten Abkürzungen sei auf das Faltblatt im Anhang verwiesen.

a) N,N'-Di-tert-butylethandiimin (dab1). Bei 0 °C wurden 36.3 g (0.25 Mol) einer 40% wässrigen Lösung von Glyoxal langsam unter Rühren zu 36.7 g (0.50 Mol) tert-Butylamin getropft. Es bildete sich nach kurzer Zeit ein weisser Festkörper. Es wurde weiter Wasser zugegeben, bis ein einwandfreies Rühren gewährleistet war. Nach beendigter Glyoxalzugabe wurde die Lösung während zweier Stunden weitergerührt. Das feste Reaktionsprodukt wurde abfiltriert, in 200 ml Ether gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Eindampfen der Etherlösung auf das halbe Volumen, Kristallisation bei -80 °C und Filtration lieferten nach Trocknung 28.4 g (0.17 Mol) dab1 in 68% Ausbeute. Die Substanz sublimiert bei Raumtemperatur innert Stunden vollständig, wenn sie in offenen Gefässen aufbewahrt wird. Nach mehrwöchigem Stehenlassen im Kühlschrank (5 °C) wuchsen durch Sublimation bis zu zwei Zentimeter lange farblose Nadeln vom Smp. 43.0 - 44.1 °C (Lit. [85] 39-43°C)

b) N,N'-Dimethylethandiimin (dab3). Darstellung analog a) unter Verwendung von 40% wässriger Methylaminlösung als Aminkomponente. Es bildete sich ein farbloser, klebriger Festkörper, der sich durch Umkristallisation oder Sublimation nicht reinigen liess. Zur Trocknung wurde er in Ether gelöst, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Smp. 62 - 64 °C (Zers.).

c) N,N'-Diisopropylethandiimin (dab4). Darstellung analog a). Mit 7.2 g (0.05 Mol) 40% wässriger Glyoxallösung und 5.9 g (0.1 Mol) Isopropylamin wurden nach Umkristallisation aus Petrolether 5.2 g (0.37 Mol) farbloser Kristalle in einer Ausbeute von 74% erhalten. Sublimation bei 40 °C und 13 mbar lieferte eine analytisch reine Probe vom Smp. 58.4 °C (Lit. [86] 48-50 °C).

d) N,N'-Dibutylethandiimin (dab5). Reaktion von 6.3 g (0.25 Mol) 40% wässriger Glyoxallösung mit 36.6 g (0.50 Mol) n-Butylamin analog a). Die Reaktionslösung wurde während einer Stunde zum Rückfluss erhitzt und anschliessend einen Tag bei Raumtemperatur

stehengelassen. Nach dieser Zeit hatten sich zwei sauber getrennte Phasen gebildet. Die dunkelbraune organische Phase wurde über eine Vigreux-Kolonne von zehn Zentimetern Länge destilliert und lieferte 15.8 g (0.09 Mol) des farblosen flüssigen Produkts, Sdp. 92-93 °C bei 11 mbar (Lit. [85] 95-96 °C bei 13 mbar), in einer Ausbeute von 38%.

e) N,N'-Di-sec-butylethandiimin (dab6). Darstellung nach a) mit sec-Butylamin und Destillation nach d) (Sdp. 73-74 °C bei 8 mbar) lieferte ein farbloses flüssiges Produkt in 76% Ausbeute.

f) N,N'-Diisobutylethandiimin (dab7). Darstellung nach a) mit Isobutylamin und Destillation nach d) (Sdp. 85 °C bei 11 mbar, Lit. [85] 80-81 °C bei 13 mbar) lieferte ein farbloses flüssiges Produkt in 36% Ausbeute.

g) N,N'-Diisopentylethandiimin (dab8). Darstellung nach a) mit Isopentylamin bei -5 °C führte zu einem klumpigen Reaktionsgemisch, was eine starke Verdünnung mit Wasser notwendig machte. Das Reaktionsprodukt liess sich weder durch Umkristallisation noch durch Sublimation reinigen. Getrocknet wurde es analog b).

h) N,N'-Bis-(2,4-dimethylpentyl)-ethandiimin (dab9). Darstellung nach a) mit 2,4-Dimethylpentylamin und Kristallisation aus Petrolether (30-60 °C) lieferte farblose Nadeln vom Smp. 48.2 - 48.8 °C (Lit. [14] 49 °C) in 56% Ausbeute.

i) N,N'-Dicyclohexylethandiimin (dab10). Darstellung nach a) mit Cyclohexylamin lieferte nach Kristallisation aus Methanol farblose Blättchen vom Smp. 148.7-148.9 °C (Lit. [85] 145-147 °C) in einer Ausbeute von 83%.

k) N,N'-Diphenylethandiimin (dab11). Darstellung nach a) mit Anilin als Aminkomponente lieferte einen gelben Festkörper, der sich in organischen Lösungsmitteln gut lösen, aber nicht mehr auskri-

stallisieren liess (vgl. auch [14]). Durch Waschen mit einem Gemisch Ether-Petrolether bei -80°C liess sich ein gelbbrauner öliger Teil abtrennen. Mehrwöchiges Trocknen über Phosphorpentoxid führte zu einem gelben festen Produkt vom Smp. $96-98^{\circ}\text{C}$ (Lit. [14] $105-107^{\circ}\text{C}$). Die Mikroanalyse weist darauf hin, dass das Produkt auch nach der Trocknung noch Wasser enthielt.

In Tab. 3 sind die Mikroanalysen aller dab-Liganden zusammengefasst. Für die teilweise zu niedrigen gefundenen Werte ist sicherlich die rasche Sublimation bei Raumtemperatur zu berücksichtigen, andererseits liessen sich einige Verbindungen nur schwer oder gar nicht reinigen.

Ligand Summenformel	MG	Lit.	C _{ber} C _{gef}	H _{ber} H _{gef}	N _{ber} N _{gef}
dab1 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$	168.28	[85]	71.37 71.03	11.98 12.18	16.65 16.85
dab3 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2$	84.12	b)	57.11 —	9.59 —	33.30 —
dab4 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2$	140.23	[85]	68.52 68.27	11.50 11.34	19.98 20.12
dab5 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$	168.28	[85]	71.37 70.85	11.98 11.55	16.65 16.91
dab6 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$	168.28	e)	71.37 70.96	11.98 11.33	16.65 16.28
dab7 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$	168.28	[85]	71.37 71.19	11.98 11.32	16.65 16.41
dab8 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2$	196.34	g)	73.41 —	12.32 —	14.27 —
dab9 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_2$	252.45	[14]	76.12 75.90	12.78 12.92	11.10 10.98
dab10 $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2$	220.36	[85]	76.31 75.55	10.98 10.70	12.71 12.88
dab11 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$	208.27	[86]	80.74 75.79	5.81 6.07	13.45 12.81

Tab. 3: Mikroanalysen der Liganden.

3.1.2. Darstellung der Komplexe

Komplexe der Form $[\text{NiBr}_2(\text{dab})]$ lassen sich durch Umsetzung von wasserfreiem Nickelbromid mit dab-Liganden in absoluten Lösungsmitteln erhalten [14], wobei allerdings bei Raumtemperatur mehrtägige Reaktionszeiten auftreten. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur ist nicht angezeigt, da die Gefahr der Polymerisation des Liganden besteht. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann wesentlich erhöht werden, wenn anstelle des relativ inerten Nickelbromids sein Dimethoxyethan-Etherat eingesetzt wird [88]. Bei der Darstellung der Komplexe wurde bisweilen das Auftreten von kleinen Mengen metallischen Nickels festgestellt. Deshalb wurde in der Regel mit einem Ueberschuss an Nickelbromidetherat und in einem Lösungsmittel gearbeitet, in dem sich das Produkt gut löste. Auf diese Weise konnte unreaktiertes Nickelbromid und metallisches Nickel nach beendigter Reaktion abfiltriert und die Komplexe durch Eindampfen des Lösungsmittels erhalten werden.

a) Dibromo-[N,N'-bis-(tert-butyl)-ethandiimin]-nickel(II), $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$. 6.0 g (19.4 mmol) Dibromo-dimethoxyethan-nickel (Darstellung nach [87]) wurden mit 2.9 g (17 mmol) dab1 in 50 ml Aceton versetzt. Es bildete sich rasch eine violette Lösung, die noch während zweier Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Filtration und Eindampfen ergaben 6.4 g (16.6 mmol) des rohen Produkts in einer Ausbeute von 98% (bezogen auf die eingesetzte Menge an dab1). Kristallisation aus Methylenchlorid lieferte orange-braune, schwach hydrolyseempfindliche Nadeln.

b) Dibromo-[N,N'-bis-(2-methylbutinyl(3))-ethandiimin]-nickel(II), $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$. Diese Verbindung wurde uns freundlicherweise von Prof. tom Dieck, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, zur Verfügung gestellt.

- c) Dibromo-[N,N'-bis-(methyl)-ethandiimin]-nickel(II), [NiBr₂(dab3)]. Darstellung nach a) führte zu einem hellgelben Pulver, das extrem empfindlich gegen Hydrolyse ist. Es reagiert an Luft innert Sekunden zu Nickelbromidhexahydrat.
- d) Dibromo-[N,N'-bis-(isopropyl)-ethandiimin]-nickel(II), [NiBr₂(dab4)]. Synthese nach a) ergab ein gelbes Pulver, das nach kurzer Zeit an Luft bereits hydrolysierte. Orange-braune Kristalle aus Toluol (Smp. 135°C, unter Zersetzung) sind etwas stabiler gegen Hydrolyse.
- e) Dibromo-[N,N'-bis-(n-butyl)-ethandiimin]-nickel(II), [NiBr₂(dab5)]. Das nach a) erhaltene gelbe Pulver ist an Luft über längere Zeit stabil und schmilzt bei 200 °C unter Zersetzung.
- f) Dibromo-[N,N'-bis-(sec-butyl)-ethandiimin]-nickel(II), [NiBr₂(dab6)]. Darstellung nach a) lieferte ein grünlich-gelbes, stark hydrolyseempfindliches Pulver, das bei 140 °C unter Farbumschlag zu violett schmilzt.
- g) Dibromo-[N,N'-bis-(isobutyl)-ethandiimin]-nickel(II), [NiBr₂(dab7)]. Das analog a) dargestellte gelbe Pulver ist an Luft über längere Zeit stabil. Die Substanz beginnt sich ab 220°C zu zersetzen.
- h) Dibromo-[N,N'-bis-(isopentyl)-ethandiimin]-nickel(II), [NiBr₂(dab8)]. Das nach a) erhaltene gelbe Pulver ist extrem hygroskopisch, aber thermisch stabil bis 310 °C. Auch gelb-orange Kristalle aus Dimethoxyethan hydrolysieren an Luft innert kurzer Zeit.
- i) Dibromo-[N,N'-bis-(2,4-dimethylpentyl)-ethandiimin]-nickel(II), [NiBr₂(dab9)]. Synthese nach a) lieferte nach langsamem Verdampfen des Lösungsmittels bis zu fünf Millimeter lange violette Nadeln, die an Luft einige Tage stabil sind und sich thermisch ab 170 °C zersetzen.

k) Dibromo-[N,N'-bis-(cyclohexyl)-ethandiimin]-nickel(II),
[NiBr₂(dab10)]. Das nach a) erhaltene gelbe Pulver ist an Luft
stabil. Gelbbraune Kristalle aus Nitromethan zersetzen sich bei
190 °C.

l) Dibromo-[N,N'-bis-(phenyl)-ethandiimin]-nickel(II),
[NiBr₂(dab11)]. Nach a) wurde ein dunkelbraunes Produkt erhalten,
das sich aus organischen Lösungsmitteln nicht umkristallisieren
liess.

m) Dichloro-[N,N'-bis-(tert-butyl)-ethandiimin]-nickel(II),
[NiCl₂(dab1)]. 5.86 g (45.2 mMol) wasserfreies Nickelchlorid
(aus NiCl₂·6H₂O, nach [89]) wurden mit einer Lösung von 8.41 g
(50.0 mMol) dab1 in 100 ml Toluol versetzt, vier Tage bei Raum-
temperatur gerührt und anschliessend 24 Stunden zum Rückfluss
erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und das sich im Rückstand
befindliche Produkt mit Aceton herausgelöst. Nach Entfernen des
Lösungsmittels blieben 7.35 g (24.7 mMol) gelbes Pulver zurück
(Ausbeute 55%). Umkristallisation aus Toluol oder Chloroform
führte zu gelb-orangen Nadeln, aus Nitrobenzol zu orangen Blätt-
chen.

n) Dibromo-dimethylglyoximato-nickel(II), [NiBr₂(dmg)]. Die Syn-
these analog a) mit Dimethylglyoxim lieferte einen hellgrünen
Festkörper. Dieser ist thermisch stabil bis 240 °C und verfärbt
sich an Luft rosa.

o) Dibromo-[N,N'-bis-(tert-butyl)-ethandiimin]-cobalt(II),
[CoBr₂(dab1)]. Darstellung analog m) mit wasserfreiem Cobaltbro-
mid (aus CoCO₃, nach [89]) anstelle des Nickelchlorids führte zu
einem blaugrünen Festkörper vom Smp. 150 °C.

Tab. 4 gibt eine Zusammenstellung der Mikroanalysen aller Komple-
xe. Die Nickelbestimmung erfolgte auf gravimetrischem Weg mittels
der Dimethylglyoximkomplexe [84]. Der tiefe Stickstoffwert bei
[NiBr₂(dab3)] weist darauf hin, dass das Produkt noch wesentliche
Mengen an nicht umgesetztem [NiBr₂(CH₂OCH₃)₂] enthielt.

Komplex Summenformel	MG	C _{ber} gef	H _{ber} gef	N _{ber} gef	Ni _{ber} gef
[NiBr ₂ (dab1)] C ₁₀ H ₂₀ Br ₂ N ₂ Ni	386.81	31.05 30.87	5.21 5.14	7.24 7.55	15.18 15.12
[NiBr ₂ (dab3)] C ₄ H ₈ Br ₂ N ₂ Ni	302.65	15.87 16.89	2.66 3.01	9.26 5.19	19.40 18.35
[NiBr ₂ (dab4)] C ₈ H ₁₆ Br ₂ N ₂ Ni	358.76	26.78 26.26	4.50 4.51	7.81 7.59	16.36 15.95
[NiBr ₂ (dab5)] C ₁₀ H ₂₀ Br ₂ N ₂ Ni	386.81	31.05 30.52	5.21 5.14	7.24 7.37	15.18 15.31
[NiBr ₂ (dab6)] C ₁₀ H ₂₀ Br ₂ N ₂ Ni	386.81	31.05 30.03	5.21 5.93	7.24 6.79	15.18 14.83
[NiBr ₂ (dab7)] C ₁₀ H ₂₀ Br ₂ N ₂ Ni	386.81	31.05 29.10	5.21 5.32	7.24 6.61	15.18 14.59
[NiBr ₂ (dab8)] C ₁₂ H ₂₄ Br ₂ N ₂ Ni	414.87	34.74 33.96	5.83 5.40	6.75 6.39	14.15 13.92
[NiBr ₂ (dab9)] C ₁₆ H ₃₂ Br ₂ N ₂ Ni	470.97	40.80 40.52	6.85 6.70	5.95 5.99	12.47 12.40
[NiBr ₂ (dab10)] C ₁₄ H ₂₄ Br ₂ N ₂ Ni	438.89	38.31 36.69	5.51 5.29	6.38 6.03	13.38 13.12
[NiBr ₂ (dab11)] C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ N ₂ Ni	426.79	39.40 37.63	2.83 2.40	6.56 5.37	13.76 14.26
[NiCl ₂ (dab1)] C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ Ni	297.90	40.32 40.75	6.77 6.71	9.40 8.78	19.71 19.57
[CoBr ₂ (dab1)] C ₁₀ H ₂₀ Br ₂ CoN ₂	387.04	31.03 30.74	5.21 5.09	7.24 7.11	- -
[NiBr ₂ (dmg)] C ₄ H ₈ Br ₂ N ₂ NiO	334.65	14.36 14.21	2.41 2.37	8.37 8.15	17.54 17.46

Tab. 4: Mikroanalysen der Komplexe.

3.1.3. Kristallzucht

Die meisten der unter Abschnitt 3.1.2. aufgeführten Komplexe lösen sich sehr gut in kaltem Aceton, Chloroform oder Methylenchlorid. Kristallisation aus diesen Lösungsmitteln führte wohl teilweise zu recht grossen Nadeln von bis zu zehn Millimetern Länge, lieferte jedoch keine gute Einkristalle. Das langsame Eindampfen von kalten gesättigten Lösungen brachte in dieser Hinsicht bessere Resultate, jedoch traten häufig Verwachsungen auf, vor allem bei sehr guter Löslichkeit. Beim extrem langsamen Einengen über Wochen bis Monate im schwachen Stickstoffstrom von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ -Lösungen in Aceton oder Nitrobenzol traten grosse Kristallblöcke auf (bis zu fünfzehn Millimeter Kantenlänge). Diese waren nicht einkristallin, doch liessen sich daraus kleine Einkristalle absprenken. Aus dem langsamen Eindampfen einer Toluollösung von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ bei Raumtemperatur wurden nadelförmige Kristalle in guter Qualität erhalten. Analog kristallisierten Blättchen von $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ aus einer Nitrobenzollösung. Ein gemeinsames Charakteristikum aller dieser Kristallisationsversuche ist ihr bevorzugtes ein- oder zweidimensionales Wachstum. Gleichmässigeres Wachstum in kürzerer Zeit konnte mit der in Abb. 16 wiedergegebenen Anordnung nach Arend [90] erzielt werden.

Ein verschraubbares Reagenzglas (4) wurde mit dem Kristallisationsgut (5) und einem Lösungsmittel (6) in einem Aluminiumblock(2) mittels eines Heizrührers (1) auf konstante Temperatur gebracht. Die Temperaturschwankungen, gemessen mit einem Thermometer bei (3), betrugen maximal $\pm 3^\circ\text{C}$. Durch thermische Konvektion transportiertes Material schied sich bei (7) in einkristalliner Form ab. Von den meisten Komplexen konnten mit dieser Methode Einkristalle erhalten werden, so auch der zur Strukturbestimmung verwendete Kristall von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ in der Tieftemperaturmodifikation.

Für die Strukturaufklärung der Hochtemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ musste ein Kristall oberhalb der Phasenumwandlungstemperatur gezüchtet werden, da die Einkristallinität beim Pha-

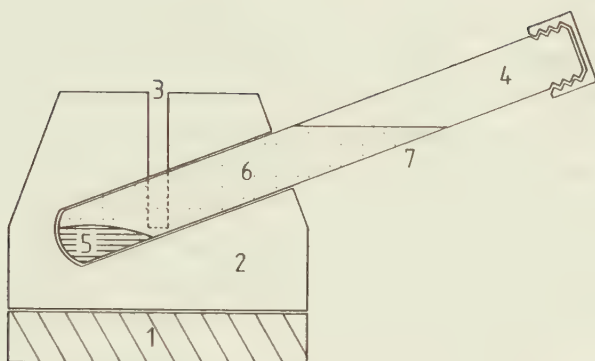


Abb. 16: Kristallisationsapparatur (zur Beschreibung siehe Text).

senübergang im festen Zustand verlorengeht. Dazu wurde eine bei Raumtemperatur gesättigte Nitrobenzollösung im Trockenschrank bei 130 °C langsam eingeeengt. Ein zu schnelles Verdampfen des Lösungsmittels konnte verhindert werden, indem ein schmales Glasrohr verwendet wurde, welches mit Aluminiumfolie verschlossen war, die nur ein feines Loch zum Abzug des Lösungsmittels enthielt. Letzteres musste bei 130 °C vollständig entfernt werden, da zurückbleibende Reste beim Abkühlen die Kristallisation der Tieftemperaturform bewirkten.

3.2. Apparatives

3.2.1. Röntgenografie

Die Röntgen-Pulverdiagramme wurden auf einer fokussierenden Guinier-Kamera mit hochauflösendem Johannsson-Quarz-Monochromator (FR 552, Enraf-Nonius, Delft NL) mit Cu-K_{α_1} -Strahlung aufgenommen. Die Verbindungen wurden dazu in Bedacrylharz eingebettet. Die Präparation und die Aufnahmen erfolgten unter Stickstoff als Schutzgas. Bei 40 kV und 30 mA betrugen die Belichtungszeiten

30-60 Minuten. Die Diagramme wurden auf einseitig beschichteten Filmen Kodirex und SB392 (KODAK) registriert. Die Reflexlagen wurden auf 0.02 mm genau bestimmt (interne Eichung mit reinstem Kaliumchlorid). Reflexintensitäten konnten mit einem Doppelstrahlmikrodensitometer MK III CS (Joyce, Loebel & Co., Gateshead GB) gemessen werden. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit dem Unterprogramm PARAM des XRAY72-Rechensystems [91].

Röntgen-Pulverdiagramme von Einkristallen konnten mit einer Gandolfi-Kamera UB 71 (Officina Elettrotecnica di Tenno, I) mit Cu-K_{α} -Strahlung erhalten werden. Die Reflexlagen dieser Filme wurden auf 0.05 mm genau bestimmt. Die Belichtungszeiten betrugen bei 40 kV und 30 mA und einem Kameradurchmesser von 114.6 mm zwölf Stunden.

Hochtemperatur-Röntgen-Pulverdiagramme wurden auf einer fokussierenden Guinier-Lenné-Kamera Y 909 (Enraf-Nonius) mit Johann-Monochromator für Cu-K_{α} -Strahlung aufgenommen. Die Präparation erfolgte auf Platinnetzchen mit 0.3 mm Maschenweite. Alle Aufnahmen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

Einkristallaufnahmen wurden auf Weissenberg-Kameras Y 800 und FR 550 (Enraf-Nonius) und einer Buerger-Präzessionskamera (Ch. Supper Co., Watertown USA) mit Cu-K_{α} -Strahlung, sowie einer Präzessionskamera Y 925 (Enraf-Nonius) mit Mo-K_{α} -Strahlung gemacht.

Die Kristalle wurden zum Schutz gegen Hydrolyse in abgeschmolzenen Glaskapillaren (Durchmesser 0.3 mm, Wandstärke 0.01 mm) montiert.

Für die Datensammlungen zur Strukturbestimmung stand ein computergesteuertes (PDP 8/L, Digital, Maynard USA) Vierkreisdiffraktometer FACS-I (Picker Instruments, Cleveland USA) mit Graphitmonochromator für Mo-K_{α} -Strahlung zur Verfügung. Bei der Intensitätsmessung der violetten Form von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ wurde eine modifizierte Tieftemperaturausrüstung (Enraf-Nonius) verwendet. Weitere Angaben zu diesen Messungen finden sich in Tab. 10.

3.2.2. Thermoanalyse

Für die simultane Registrierung von temperaturabhängigen Enthalpie- und Gewichtsänderungen gelangte das Thermoanalysensystem TA 2000C (Mettler Instrumente AG, Greifensee) zum Einsatz. Zur qualitativen und quantitativen Verfolgung von Zersetzungsreaktionen diente eine Thermowaage TGS-2 (Perkin-Elmer Corp., Norwalk USA) in Kombination mit einem Quadrupolmassenspektrometer QMG 511 (Balzers AG, Balzers FL). Das Mess- und Auswertesystem für die Bestimmung von Reaktionsenthalpien und kinetischen Parametern ist in Abb. 17 dargestellt.

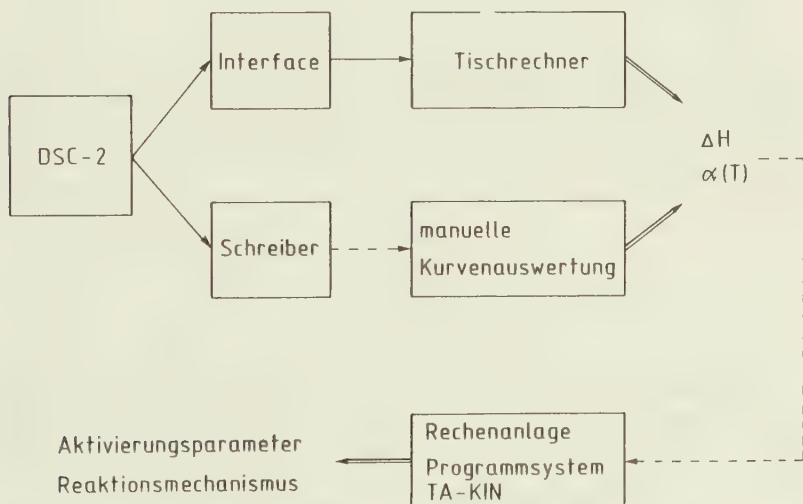


Abb. 17: Mess- und Auswertesystem thermoanalytischer Daten.

In einem DSC-2-Gerät (Perkin-Elmer) wurden Wärmetönungen gemessen. Die Auswertung erfolgte in einer frühen Phase der Arbeit durch manuelles Auszählen von Kurvenflächen. Später konnten die Messdaten in einem Tischrechner TEK 31 (Tektronix, Beaverton USA) gespeichert und mit selber entwickelter Software ausgewertet werden. Die Bestimmung der kinetischen Parameter wurde off-line mit

dem Rechenprogramm TA-KIN (vgl. auch Abschnitt 2.4.) auf der Rechenanlage IBM 3033 der Universität Zürich vorgenommen.

Morphologische Effekte in Abhängigkeit der Temperatur konnten in einem Heiztisch FP52 (Mettler) mit einem Vanox-Mikroskop (Olympus Optical Co., Tokyo) verfolgt werden. Dabei gelangten Objektive mit überlangem Arbeitsabstand (Leitz, Wetzlar BRD) zum Einsatz.

Schmelzpunkte wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät FP61 (Mettler) bestimmt.

3.2.3. Reflexionsspektren

Zur Aufnahme der Reflexionsspektren wurden die Proben unverdünnt gegen BaSO_4 als Weissstandard in einem Reflexionszusatz 24500 zum Spektrofotometer DK-2A (Beckmann Instruments Inc., Fullerton USA) vermessen.

3.2.4. Rasterelektronenmikroskopie

Die morphologischen Untersuchungen von Kristallen vor und nach der Phasenumwandlung wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop Stereoscan S3 (Cambridge Scientific Instruments Ltd., GB) vorgenommen.

4. ERGEBNISSE

4.1. Gliederung

Dieses Kapitel enthält die Resultate thermoanalytischer, morphologischer, struktureller und spektroskopischer Untersuchungen an festen $[\text{NiX}_2(\text{dab})]$ -Komplexen, sowie rechnerisch ermittelte Parameter zur Kinetik und Mechanistik der auftretenden Phasenumwandlungen.

Zunächst vermittelt ein kurzer Abschnitt einen Ueberblick über sämtliche untersuchten Komplexe. Da sich dabei herausstellt, dass nicht alle zum Studium von Phasenübergängen geeignet sind, wird der Kreis der im Folgenden behandelten Substanzen auf sechs eingeschränkt. Diese gehören der gleichen Verbindungsklasse an. Die Erarbeitung der grundlegenden Daten erfolgt deshalb an einer Modellverbindung, nämlich $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$. Die hierbei erzielten Ergebnisse sollen vor allem in struktureller Hinsicht als Ausgangspunkt zur Erforschung der Phasenumwandlungen in den übrigen Komplexen dienen.

Oft erlaubt nur die Kombination zweier oder mehrerer Messmethoden eine zutreffende Interpretation der beobachteten Phänomene. Um die Zusammengehörigkeit sich ergänzender Resultate zu wahren, werden die einzelnen Verbindungen in sequentieller Reihenfolge behandelt. Der Autor nimmt sich das Recht heraus, nicht sämtliche Messdaten explizit aufzuführen, sondern gegebenenfalls auf Analogien zu den Ergebnissen der Modellsubstanz zu verweisen.

4.2. Uebersicht der verwendeten Komplexe

Gemäss den bei der Systemwahl erhobenen Forderungen nach Beeinflussbarkeit der Reaktion durch kleine chemische Aenderungen am Edukt wurde vorerst eine Reihe verschiedener Komplexe des Typs $[\text{NiBr}_2(\text{dab})]$ untersucht, die sich nur in der Art des Restes R

(Abb. 1) unterscheiden. Tab. 5 beschreibt die Farben und das thermische Verhalten der pulverförmigen Proben (bei Einkristallen können leichte Unterschiede auftreten). Zusätzlich wurden unter Beibehaltung des dab-Kernes bei den drei letzten Verbindungen der Tab. 5 Veränderungen bezüglich des Zentralatoms, der Halogenatome und des Liganden vorgenommen.

Mit Ausnahme der Kobalt-Verbindung sind alle Komplexe hydrolyseempfindlich, mit allerdings sehr stark unterschiedlicher Kinetik des Ligandaustauschs gegen Wasser. So zersetzt sich 3 innert Sekunden an Luft, während 10 über mehrere Wochen stabil bleibt. Der Hydrolyse, die sich optisch durch einen Farbwechsel zu hellgrün äussert, sind sowohl die Tief-, als auch die Hochtemperaturmodifikationen unterworfen. Röntgenografisch wurde gefunden, dass sie über die Di- und Tetrahydrate zu den Hexahydraten von Nickelbromid bez. Nickelchlorid führt.

Abb. 18 enthält die Röntgen-Pulverdiagramme der Komplexe, wobei das zur Synthese verwendete $[\text{NiBr}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$ ebenfalls hinzugenommen wurde. Alle Diagramme sind linienreich, bedingt durch grosse Gitterkonstanten und monokline Raumgruppen. Erstaunlicherweise zeigen sich in den Diagrammen trotz teilweise minimalen Variationen in der Zusammensetzung der Verbindungen keine direkten Verwandtschaften. Kleine Unterschiede in der Packung der Alkylreste haben auf die Elektronendichteverteilung einen nicht zu unterschätzenden Einfluss. Dies wird plausibel, wenn man sich vor Augen führt, dass diese Reste allein rund einen Drittel der Gesamtelektronendichte liefern.

Wie aus Tab. 5 hervorgeht, lässt sich ein Farbumschlag und damit eine Phasenumwandlung nur bei den Verbindungen 1 - 4 und 12 beobachten. Das Interesse konzentriert sich daher im Folgenden auf diese Komplexe, von denen 1 vorrangig behandelt wird. Vor allem in struktureller Hinsicht soll auf den mit 1 erzielten Ergebnissen aufgebaut werden.

	Komplex	Farbe bei RT	thermisches Verhalten pulverförmiger Proben
<u>1</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$	gelb	wird violett bei 105°C, irreversibel, Zersetzung ab 200°C
<u>2</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$	gelb	wird violett bei 154°C, irreversibel, Zersetzung ab 200°C
<u>3</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab3})]$	gelb	wird violett bei 68°C, irreversibel, extrem hygroskopisch
<u>4</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab4})]$	gelb	wird violett bei 110°C, irreversibel, schmilzt bei 135°C unter Zersetzung
<u>5</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab5})]$	gelb	bleibt gelb bis zur Zersetzung bei 200°C
<u>6</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab6})]$	gelb	geht bei 140°C in eine violette Schmelze über
<u>7</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab7})]$	gelb	bleibt gelb bis zur Zersetzung bei 220°C
<u>8</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab8})]$	gelb	bleibt gelb bis zur Zersetzung bei 310°C
<u>9</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab9})]$	violett	bleibt violett zwischen -196°C und 170°C (Zersetzung)
<u>10</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab10})]$	gelb	bleibt gelb bis zur Zersetzung bei 190°C
<u>11</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dab11})]$	dunkelbraun	ab 40°C schleppende Zersetzung ohne Farbänderung
<u>12</u>	$[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$	gelb	wird violett bei 140°C, wieder gelb bei Raumtemperatur
<u>13</u>	$[\text{CoBr}_2(\text{dab1})]$	blaugrün	bleibt grün bis zur Zersetzung bei 80°C
<u>14</u>	$[\text{NiBr}_2(\text{dmg})]$	grün	bleibt grün bis 240°C (Zersetzung), wird rosa an Luft

Tab. 5: Farben und thermisches Verhalten der synthetisierten Komplexe.

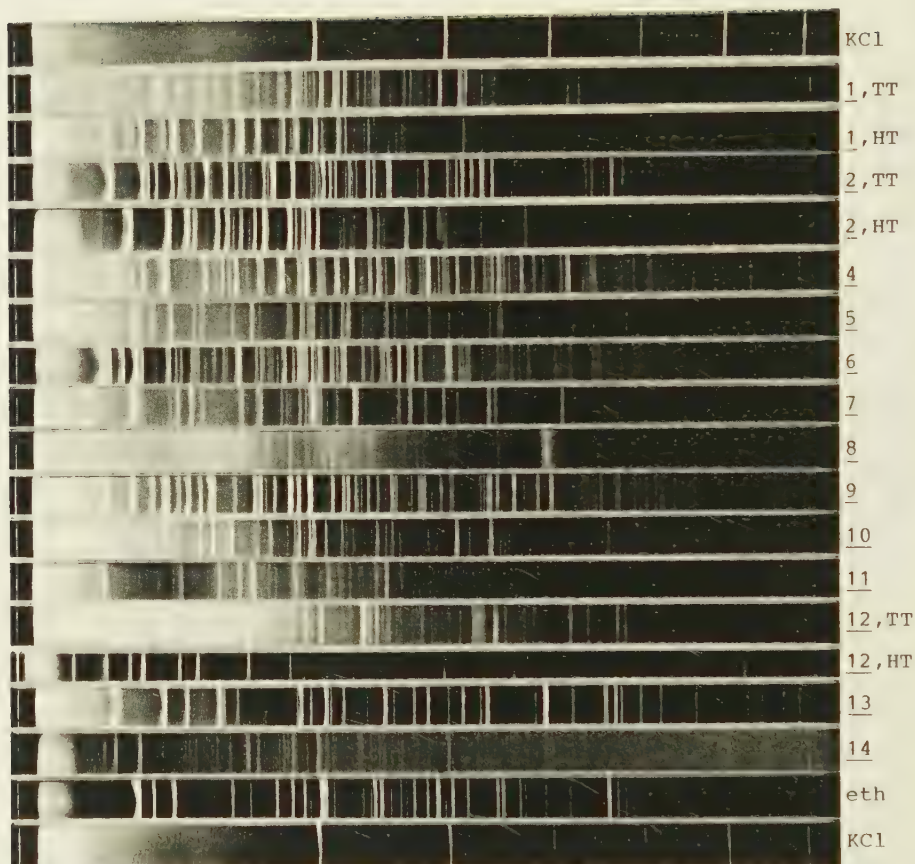


Abb. 18: Guinier-Röntgenfilme der dargestellten Komplexe. Strahlung: $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ (bei 12, HT: Cu-K_{α}), TT = Tieftemperaturmodifikation, HT = Hochtemperaturmodifikation, eth = $[\text{NiBr}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2]$.

Es sei hier vorweggenommen, dass die Reflexionsspektren der gelben Komplexe alle eine sehr grosse Aehnlichkeit besitzen und somit auf die gleiche Koordination um das Nickelatom hinweisen. Eine analoge Beziehung trifft für die violetten Formen zu.

4.3. Untersuchungen an $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$

4.3.1. Thermoanalyse und Morphologie

Die kombinierte Anwendung der Massenspektrometrie und verschiedener thermoanalytischer Methoden vermittelt einen Ueberblick über das allgemeine thermische Verhalten von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ im Temperaturbereich von 50 bis 450 °C (Abb. 19). Die DTA-Kurve weist drei endotherme Peaks auf. Im Bereich des ersten sind keine Gewichtsänderungen feststellbar. Beobachtungen im Heiztischmikroskop zeigten,

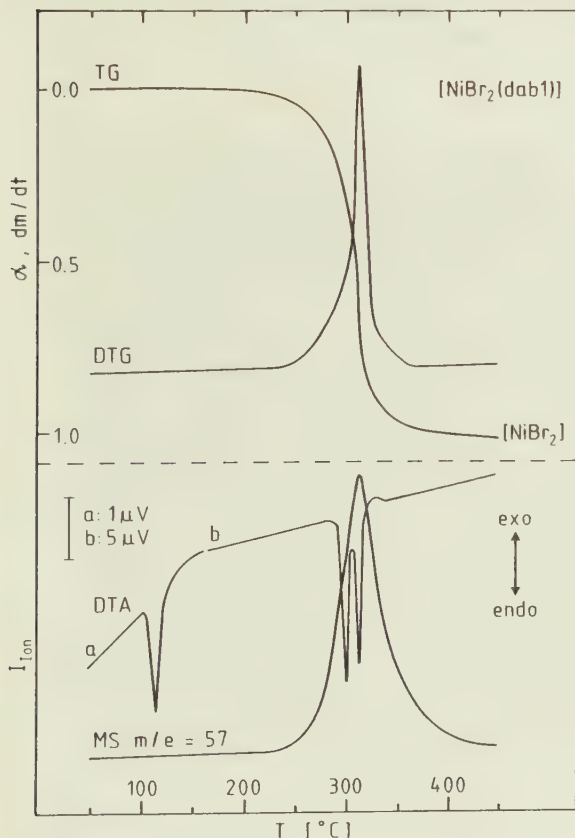


Abb. 19:

Kombinierte thermoanalytische und massenspektrometrische Messungen an $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$.
 Heizrate: 10 °/min,
 Atmosphäre: N_2 strömend,
 TG, DTA, MS:
 Einkristall, 0.471 mg,
 gemessener Gewichtsverlust: 56.1%,
 berechneter Gewichtsverlust: 43.5%,
 Druck im MS-Rezipienten: $5 \cdot 10^{-6}$ mbar,
 DTA:
 Kristallblock, 12.328 mg.

dass die Probe in diesem Gebiet fest bleibt, aber ihre Farbe von gelb nach violett ändert. Dies sind klare Beweise für eine Phasenumwandlung erster Ordnung. Ab 200 °C beginnt sich die Substanz zu zersetzen. Die Zersetzung verläuft bis 290 °C schleppend, erreicht ihre maximale Reaktionsgeschwindigkeit bei 315 °C und klingt bei 370 °C ab. Eine sinnvolle Beziehung des gemessenen Gewichtsverlustes von 56.1% mit möglichen Zersetzungsprodukten lässt sich nicht finden. Die simultane massenspektrometrische Registrierung der entstehenden Gase deutet aber darauf hin, dass die Abspaltung des dab-Liganden hauptsächlich für den Gewichtsverlust verantwortlich ist. Die Masse 57, welche einem tert-Butylion entspricht, wurde als Messgrösse aufgrund des Fragmentierungsverhaltens des Liganden gewählt (Abb. 20).

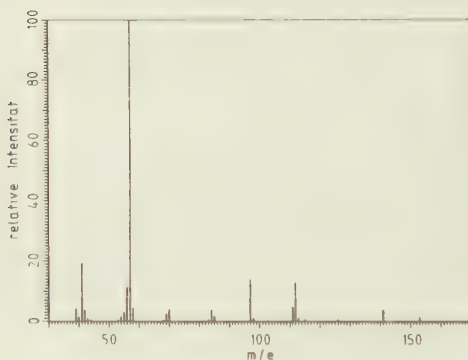


Abb. 20:
Niedrigaufgelöstes Massenspektrum von dab1.

Das massenspektrometrische Signal steht in direktem quantitativen Zusammenhang mit der Gewichtskurve und erreicht sein Maximum simultan mit der DTG-Kurve. Die Abspaltung des Liganden allein würde eine Gewichtsabnahme von 43.5% bewirken. Die Differenz zum beobachteten Wert von 56.1% konnte nicht restlos geklärt werden, doch kann man annehmen, dass sie auf die Sublimation des entstehenden Nickelbromids zurückzuführen ist. Die Sublimationsfähigkeit des Nickelbromids ist bekannt [93]. In der Gasphase tritt vermutlich eine Rekombination des Nickelbromids mit dem dab-Liganden ein, wurde doch an den Glaswänden der Thermowaage (zur

Beschreibung der Apparatur vgl. [12]) das Auftreten eines violetten Niederschlags beobachtet. Der Tiegelrückstand liess sich mit Hilfe eines Röntgen-Pulverdiagramms a) NiBr_2 identifizieren.

Der dritte DTA-Peak ($T_{\text{max}} = 315^\circ\text{C}$) korrespondiert mit der Zersetzungsreaktion. Zur Interpretation des mittleren DTA-Maximums ($T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$) wurde eine kontinuierliche Heiz-Pulverröntgenaufnahme (Abb. 21) herangezogen. Die Temperaturen der Heiz-Röntgen-Aufnahme und der thermoanalytischen Kurven lassen sich wegen der stark verschiedenen Ofenkonfiguration nur bedingt miteinander vergleichen. Die beim Röntgen notwendigen Belichtungszeiten verlangen sehr kleine Heizraten, was durch die langen Verweilzeiten im Ofen dazu führt, dass die beobachteten Effekte bei tieferen Temperaturen auftreten. Wiederum ist die Phasenumwandlung von der

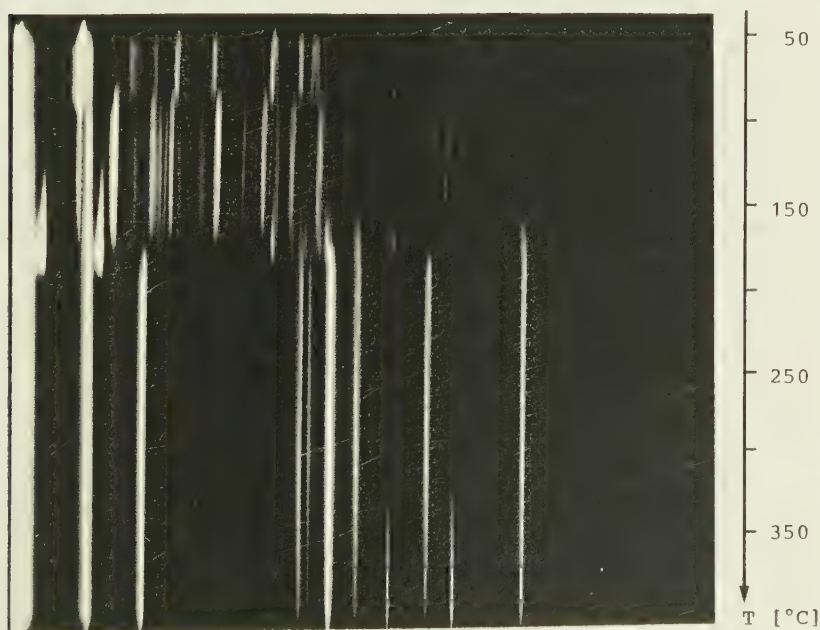


Abb. 21: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ im Temperaturbereich $40\text{--}400^\circ\text{C}$, Heizrate: $0.26^\circ/\text{min}$, Atmosphäre: N_2 , statisch, Strahlung: Cu-K_α .

gelben Tief- zur violetten Hochtemperaturmodifikation zu erkennen, in diesem Experiment bereits bei 80 °C. Die entstandene Hochtemperaturphase zeigt Reflexe im Bereich von 80 bis 190 °C, anschliessend zersetzt sich die Substanz zu Nickelbromid. Ueberlappend mit der Hochtemperaturphase und dem Nickelbromid treten im Bereich von 130 bis 220 °C Reflexe einer weiteren Phase auf, die mit dem mittleren DTA-Peak in Abb. 19 in Zusammenhang stehen. Dieser muss somit einer weiteren Phasenumwandlung oder einer Zwischenstufe der Zersetzungsreaktion, keinesfalls aber einem Schmelzvorgang zugeschrieben werden. Eine weitere Untersuchung dieser Phase wurde nicht vorgenommen, doch deuten Vergleiche mit den Komplexen $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$ und $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ darauf hin, dass sie aus der teilweisen Zersetzung des Liganden entsteht.

Von den 15 vermessenen Reflexen des Zersetzungsprodukts bei 230 °C konnten nur deren 9 mit den für Nickelbromid tabellierten Werten [92] indiziert werden. Diese Daten basieren auf einer alten qualitativen Strukturbestimmung des Nickelbromids [93], welche besagt, dass eine Kristallstruktur des CdCl_2 -Typs vorliegt. Unter der Annahme einer niedriger symmetrischen Raumgruppe konnten alle Reflexe bei geringer Anpassung der Gitterkonstanten indiziert werden (Tab. 7). Daraus liessen sich mit dem Verfeinerungsprogramm PARAM im XRAY72-System [91] die in Tab. 6 aufgeführten kristallografischen Daten erhalten (in Klammern die Standardabweichungen in der letzten Stelle).

	230 °C	Lit. [93]
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
a [Å]	3.6720(9)	3.71(1)
c [Å]	18.533(8)	18.30(4)
Raumgruppe	vier Möglichkeiten mit Bedingung $l=3n$ für Nichtauslöschung der Reflexe 00l	$R\bar{3}m$

Tab. 6: Kristallografische Daten für NiBr_2 mit Standardabweichungen der letzten Stelle.

$2\theta_{\text{beob}}$	$2\theta_{\text{ber}}$	I/I^0_{beob}	d_{beob}	d_{ber}	h	k	i	l
14.35	14.34	81	6.172	6.178	0	0	0	3
28.05	28.06	11	3.181	3.180	1	0	-1	0
28.47	28.48	14	3.134	3.134	1	0	-1	1
28.93	28.90	45	3.087	3.089	0	0	0	6
29.70	29.70	24	3.008	3.008	1	0	-1	2
31.65	31.64	100	2.827	2.827	1	0	-1	3
34.18	34.20	52	2.624	2.622	1	0	-1	4
40.75	40.72	56	2.214	2.216	1	0	-1	6
44.55	44.53	3	2.034	2.035	1	0	-1	7
48.65	48.62	7	1.871	1.872	1	0	-1	8
49.70	49.65	88	1.834	1.836	1	1	-2	0
51.97	51.96	11	1.759	1.760	1	1	-2	3
53.00	52.97	14	1.728	1.729	1	0	-1	9
58.45	58.48	6	1.579	1.578	1	1	-2	6
60.07	60.08	8	1.540	1.540	2	0	-2	2
61.65	61.67	2	1.504	1.504	2	0	-2	4

Tab. 7: Indiziertes Röntgen-Pulverdiagramm von NiBr_2 bei 230°C , aus der thermischen Zersetzung von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$.

Ab 320°C treten auch Reflexe von Nickeloxid auf, obwohl unter einer Stickstoffatmosphäre gearbeitet wurde. In Röntgen-Pulverdiagrammen konnten in den Rückständen entsprechender thermogravimetrischer Versuche keine Hinweise auf Nickeloxid gefunden werden. Es wird vermutet, dass die beim Röntgen verwendeten feinmaschigen Platin-Trägernetzchen eine katalytische Wirkung ausüben können, die die Reaktion des Nickelbromids mit Restspuren von noch vorhandenem Sauerstoff begünstigen.

Nach diesen Uebersichtsbetrachtungen des thermischen Verhaltens von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ konzentrieren sich die weiteren Untersuchungen auf die Phasenumwandlung im Bereich des ersten DTA-Peaks. Zur Erfassung der Umwandlungsenthalpie und der Kinetik dienten DSC-Kurven. Diese wurden an kleinen Probemengen aufgenommen, um die Auswirkung der Eigenwärmeleitfähigkeit der Probe auf ein Minimum zu reduzieren. Der Einfluss des Kristallinitätszustandes wurde durch Messung an Einkristallen und an Pulvern untersucht. Zwei typische Kurven sind in Abb. 22 wiedergegeben.

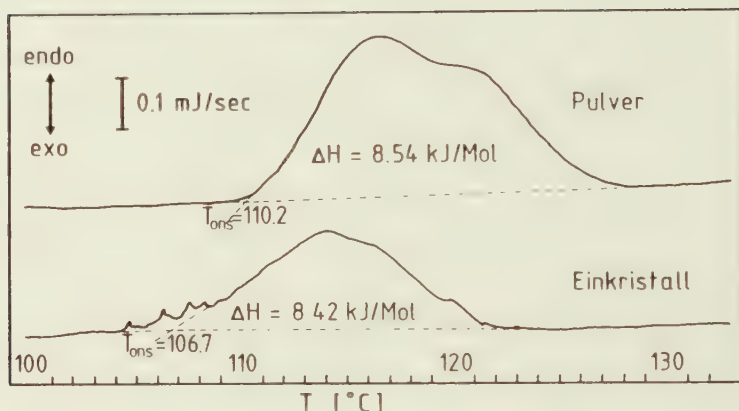


Abb. 22: DSC-Kurven von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, Heizrate: $5^\circ/\text{min}$, Atmosphäre: N_2 strömend, Probemengen: Einkristall 0.987 mg, Pulver 2.054 mg.

Durch Mörsern oder rasches Abkühlen von heiss gesättigten Lösungen hergestellte Pulver führten zu praktisch identischen Ergebnissen. In den Wärmetönungen zeigen sich keine Unterschiede zwischen pulverförmigen und einkristallinen Proben. Aus einer Reihe von 28 Messungen resultiert ein Mittelwert für die endotherme Umwandlungsenthalpie von $(8.45 \pm 0.25) \text{ kJ/Mol}$. Auch die extrapolierten Anfangstemperaturen erfahren zwischen den beiden Probentypen eine nur unwesentliche Verschiebung. Die Pulverkurve weist, abgesehen von einer Schulter, die im Abschnitt 4.3.3.3. näher diskutiert wird, einen monotonen Verlauf auf. Dagegen offenbart die Kurve des Einkristalls in ihrer Anfangsphase Unstetigkeiten. Die kleinen relativen Maxima wurden bei allen einkristallinen Proben beobachtet. Ihre Anzahl und genaue Form ist jedoch bei Messung an verschiedenen Kristallen nicht reproduzierbar. Für die Bestimmung der Wärmetönung wurden sie stets in die Rechnung miteinbezogen.

Das Auftreten dieser Vorpeaks lässt sich durch die Bildung von Rissen erklären. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Einkristallen zeigen das Auftreten von Rissen nach erfolgter Pha-

senumwandlung (Abb. 23). Die grossen Risse verlaufen streng parallel der (100)-Ebene des Edukts, während kleinere Risse um einige Grade von der Richtung senkrecht zur [010]-Achse des Edukts abweichen. Die direkte Beobachtung der Phasenumwandlung im Lichtmikroskop hat gezeigt, dass die Rissbildung hauptsächlich in der Anfangsphase der Reaktion eintritt.

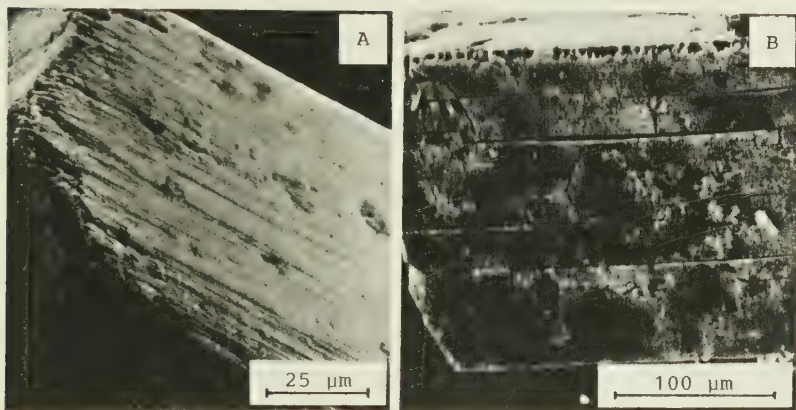


Abb. 23: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ -Einkristallen, A vor und B nach erfolgter Phasenumwandlung.

Die Phasenumwandlung in Einkristallen liess sich im Lichtmikroskop bei einer konstanten Temperatur von 105 °C optisch sehr schön verfolgen (Abb. 24). Die Reaktion beginnt an einer Stelle, bevorzugt an einem Kristalldefekt (an einer Verletzung oder, wie in Abb. 24, an einem bereits vorhandenen Riss) oder an einer Ecke. Anschliessend wandert, von diesem Keim ausgehend, eine Reaktionsfront durch das gesamte Volumen des Kristalls. Der Habitus der Probe bleibt beim Uebergang vollständig erhalten. Aus der optischen Beobachtung der Phasenumwandlung in einer grossen Zahl von Einkristallen ging hervor, dass sich die Phasengrenze in der [010]-Richtung am schnellsten fortbewegt. Bezüglich des Phasengrenzenwachstums in den Richtungen [100] und [001] konnten keine

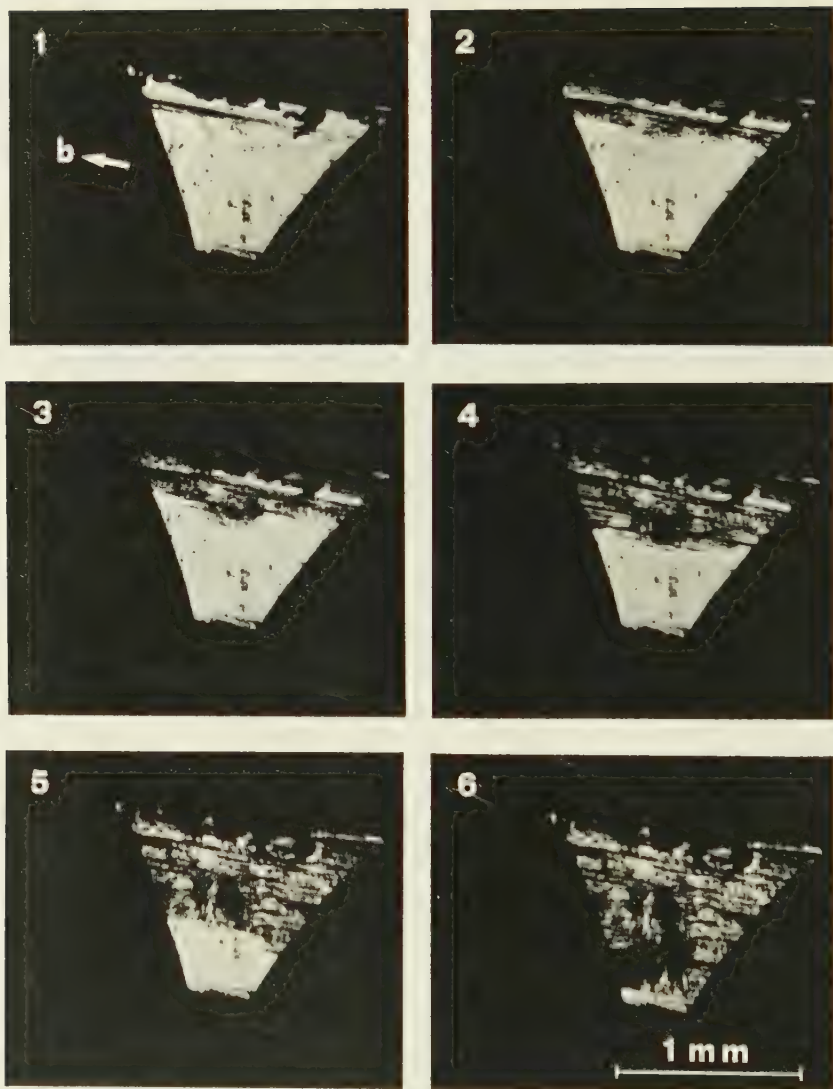


Abb. 24: Lichtmikroskopische Beobachtung der Phasenumwandlung eines $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ -Einkristalles im Heiztisch. Polarisiertes Durchlicht, Analysator 90° , Temperatur 105°C , Zeitdauer der Sequenz 1 - 6 etwa eine Minute, hell (gelb): Tieftemperaturmodifikation, dunkel (rot-violett): Hochtemperaturmodifikation.

signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Quantitative Messungen bezüglich der optisch beobachtbaren Reaktionsgeschwindigkeit liessen sich aus verschiedenen Gründen nicht durchführen.

In gepressten Pulvern verläuft die Umwandlung optisch ähnlich wie in Einkristallen. Wiederum treten sich ausbreitende Reaktionsfronten auf. Bisweilen wurden in solchen Proben auch mehrere Phasengrenzen gleichzeitig beobachtet, die beim Fortschreiten der Reaktion miteinander verwachsen. In weniger dicht gepackten Pulvern treten dagegen keine derart klar ausgebildeten Reaktionsfronten auf, sondern die einzelnen Kristallite ändern ihre Farbe grösstenteils unabhängig von der umgebenden Materie. In gewissen Fällen wurde festgestellt, dass bereits umgewandelte Partikel eine induktive Wirkung auf benachbarte Teilchen ausüben. Weil pulverförmige Proben das Arbeiten mit Auflicht verlangen und im Heiztisch Reflexionen dabei nicht zu vermeiden sind, zeigen entsprechende mikrofotografische Aufnahmen nur sehr schwache Kontraste. Aus diesem Grund wurde hier auf eine Reproduktion verzichtet.

4.3.2. Kinetik und Mechanistik

Die Bestimmung kinetisch-mechanistischer Parameter erfolgte mit den im Abschnitt 2.3. beschriebenen Methoden. Zur Rechnung wurden die aus DSC-Messungen gewonnen Umsatzvariablen α in Funktion der Temperatur verwendet. Da bei der lichtmikroskopischen Beobachtung der Phasenumwandlung und in den DSC-Kurven (Abb. 22) Unterschiede im Verhalten von pulverförmigen und einkristallinen Proben zu Tage traten, erschien es notwendig, die beiden Fälle gesondert zu behandeln. Die im Folgenden ausgeführten Berechnungen machen alle von den Daten aus der Pulver- und Einkristallkurve in Abb. 22 Gebrauch. Tab. 8 am Schluss dieses Abschnitts vermittelt eine Zusammenfassung von Werten aus 28 Einzelmessungen.

Eine Freeman-Carroll-Darstellung der Pulverprobe liefert eine Aktivierungsenergie von (209 ± 23) kJ/Mol und eine Reaktionsordnung

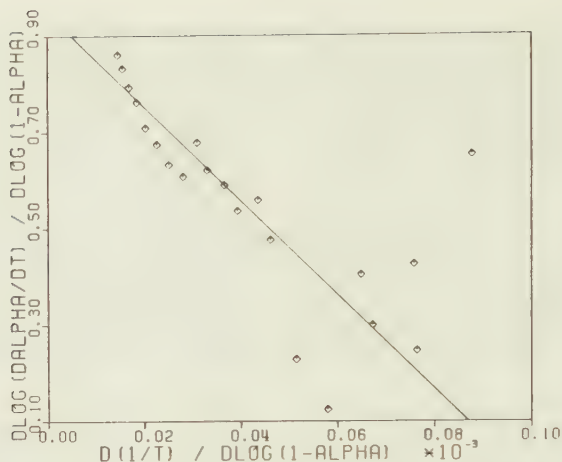


Abb. 25: Freeman-Carroll-Plot einer pul-
verförmigen Probe von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$
mit Regressionsgerader im Bereich
 $0.60 < \alpha < 0.99$.

von 0.94 ± 0.05 (Abb. 25). Die angegebenen Fehlerintervalle stammen aus der Regressionsrechnung und stellen Standardabweichungen der Einzelmessungen dar. Aus Abb. 25 wird deutlich, dass die errechneten Werte aufgrund der starken Streuung als nicht besonders zuverlässig betrachtet werden müssen. Die Aktivierungsenergie von 209 kJ/Mol basiert auf einer Regressionsrechnung im Bereich $0.60 < \alpha < 0.99$ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9701. Wird dieser Bereich gegen tiefere α -Werte verlängert, fällt der Korrelationskoeffizient rapide ab, sodass die Berechtigung, eine Gerade durch die Datenpunkte zu legen, nicht mehr gegeben ist.

Eine Auswertung der gleichen Messdaten nach Coats und Redfern führt zu wesentlich glatteren Kurven (Abb. 26). Dies und auch die Resultate weiterer Auswertemethoden weisen darauf hin, dass die starke Streuung beim Freeman-Carroll-Plot als Eigenheit dieses Verfahrens aufgefasst werden muss und nicht auf eine schlechte Qualität der Messwerte zurückzuführen ist. Abb. 26 enthält aus Gründen der Uebersichtlichkeit nur Kurven mit drei Werten für die Reaktionsordnung n . Die Kleinstquadratverfeinerung mit $n = 0.5$,

0.6, ... 1.5 führt bei $n = 1.0$ im Bereich $0.40 < \alpha < 1.00$ zur besten Regressionsgeraden mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9976. Die daraus bestimmte Aktivierungsenergie von (264 ± 6) kJ/Mol erscheint wesentlich zuverlässiger als diejenige des Freeman-Carroll-Verfahrens, da sie eine bedeutend geringere Standardabweichung besitzt und über einen grösseren Bereich der Reaktion Gültigkeit hat. Der Zehnerlogarithmus des präexponentiellen Faktors errechnet sich in diesem Beispiel mit 35.1 ± 0.8 .

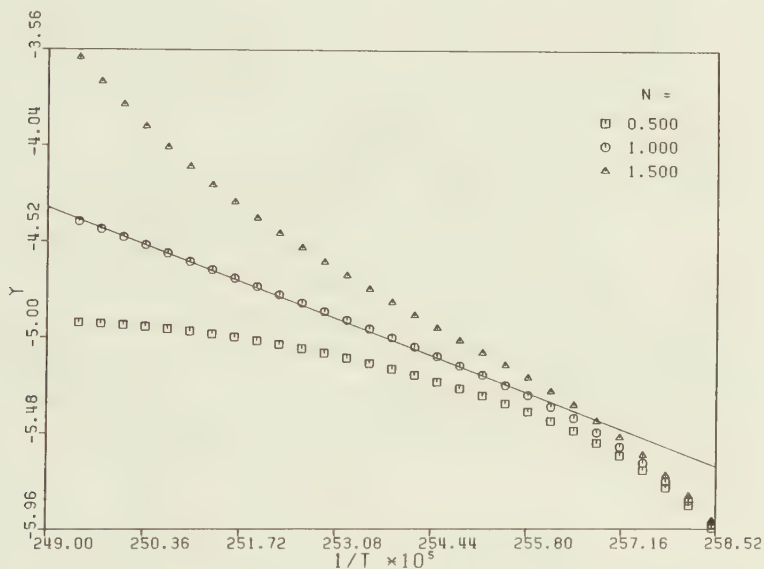


Abb. 26: Coats-Redfern-Plot einer pulverförmigen Probe von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ mit Regressionsgeraden im Bereich $0.40 < \alpha < 1.00$.

Zur Verifizierung wurde die Horowitz-Metzger-Methode herangezogen (Abb. 27), nach der bei einer Reaktionsordnung von 1.0 und linearer Regression im Bereich $0.40 < \alpha < 1.00$ eine Aktivierungsenergie von (266 ± 4) kJ/Mol mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9989 resultiert. Diese Aktivierungsenergie stimmt mit derjenigen nach Coats und Redfern innerhalb der Fehlergrenzen überein.

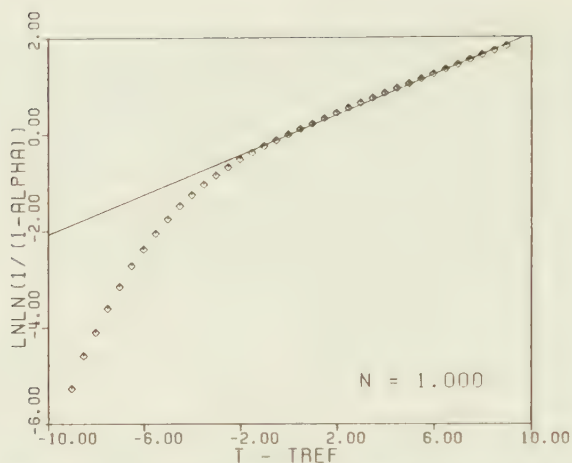


Abb. 27: Horowitz-Metzger-Plot einer pulverförmigen Probe von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ mit Regressionsgerader im Bereich $0.40 < \alpha < 1.00$.

Abb. 28 zeigt die mechanistische Auswertung der Pulverprobe nach Šatava mit acht ausgewählten Geschwindigkeitsgesetzen. Die Kurven für diffusionskontrollierte Reaktionen und mit einem Phasengrenzzenwachstum verbundene Zeitgesetze sind in keinem Bereich linear.

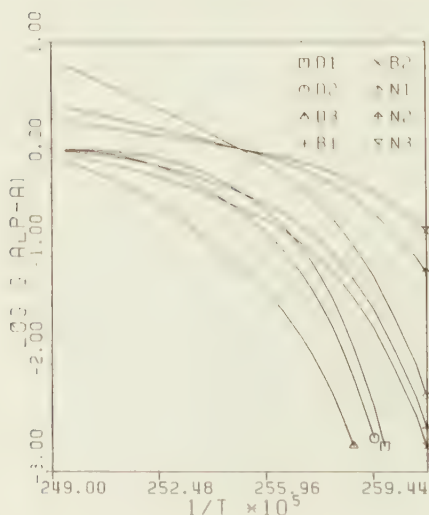


Abb. 28:

Šatava-Plot mit acht Geschwindigkeitsgesetzen für eine pulverförmige Probe von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$.

Die Keimbildungsgesetze N1-N3 führen ab α -Werten über 0.40 zu guten Geraden, die alle aus den bereits bekannten Gründen (Abschnitt 2.4) den gleichen Korrelationskoeffizienten von 0.9959 besitzen. Ein Vergleich der aus den entsprechenden Steigungen gewonnen Aktivierungsenergien führt aber eindeutig zum Geschwindigkeitsgesetz N1, da nur in diesem Fall mit (265 ± 3) kJ/Mol eine Übereinstimmung zu den nach Coats-Redfern und Horowitz-Metzger bestimmten Werten gefunden wird. N1 ist das Keimbildungsgesetz nach Mampel, gemäss dem sich pro Partikel ein Keim bildet. Die im Lichtmikroskop gemachte Beobachtung, dass bei pulverförmigen Proben die einzelnen Kristallite grösstenteils unabhängig voneinander ihre Farbe wechseln, deckt sich ausgezeichnet mit dem rechnerisch ermittelten Reaktionsmechanismus. Jeder einzelne Kristallit kann bei dieser Betrachtungsweise als Keim aufgefasst werden.

Bei der Einkristallprobe führt die Freeman-Carroll-Methode wieder zu einer sehr unruhigen grafischen Darstellung (Abb. 29). Die Streuung ist in diesem Fall etwas weniger ausgeprägt als beim Pulver, was sich dadurch ausdrückt, dass eine lineare Regression

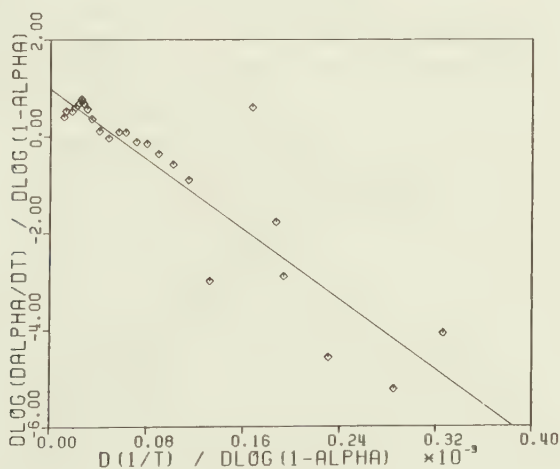


Abb. 29: Freeman-Carroll-Plot einer Einkristallprobe von $[\text{NiBr}_2(\text{dab})]$ mit Regressionsgerader im Bereich $0.09 < \alpha < 1.00$.

im Bereich $0.09 < \alpha < 1.00$ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9024 möglich ist. Der selbe Verfeinerungsbereich wurde auch für die nachfolgenden Einkristallauswertungen verwendet. Aus der Regressionsrechnung wird eine Aktivierungsenergie von (350 ± 35) kJ/Mol und eine Reaktionsordnung von 1.03 ± 0.10 erhalten.

Der Wert von 1.0 für die Reaktionsordnung wird durch die Anwendung der Coats-Redfern-Methode bestätigt (Abb. 30). Die Variation von n zwischen 0.5 und 1.5 in Intervallen von 0.1 führt mit 1.0 zur besten Regressionsgeraden mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.9986. Wiederum bestätigt das Horowitz-Metzger-Verfahren (Abb. 31) die nach Coats und Redfern gefundenen Zahlen. Mit $n = 1.0$ berechnen sich die entsprechenden Aktivierungsenergien im ersten Fall zu (367 ± 4) kJ/Mol, im zweiten zu (374 ± 5) kJ/Mol und der Zehnerlogarithmus des präexponentiellen Faktors zu 49.6 ± 0.6 . Die Korrelationskoeffizienten von 0.9986 und 0.9978 sind für reale Messdaten als hoch zu betrachten.

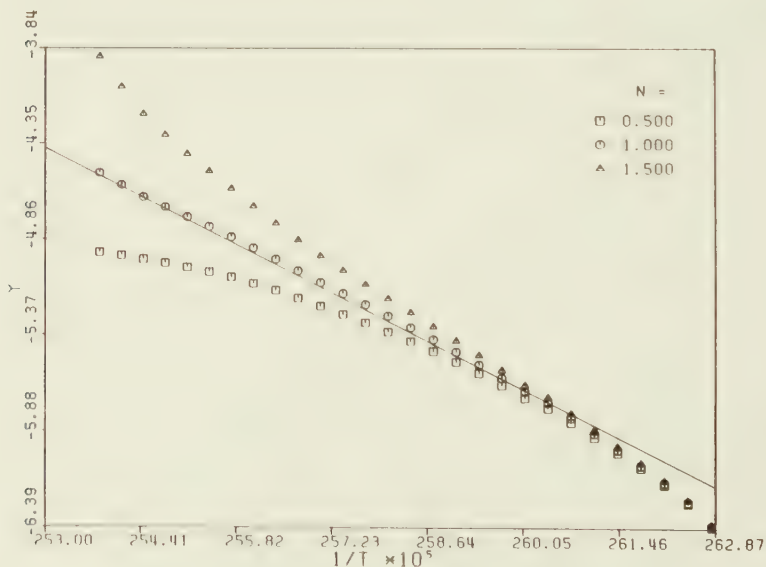


Abb. 30: Coats-Redfern-Plot für eine Einkristallprobe von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ mit Regressionsgerader im Bereich $0.09 < \alpha < 1.00$.

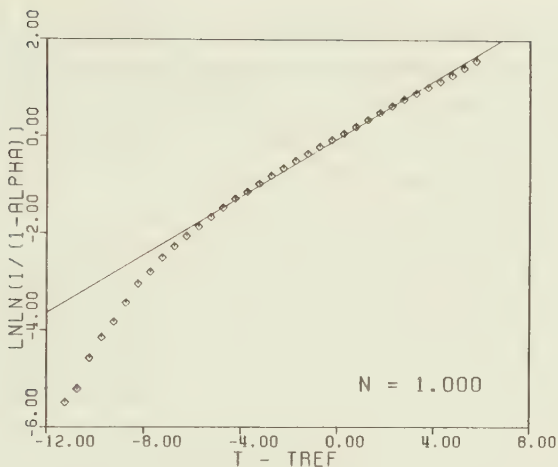


Abb. 31: Horowitz-Metzger-Plot für eine Einkristallprobe von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ mit Regressionsgerader im Bereich $0.09 < \alpha < 1.00$.

Die mechanistische Auswertung gestaltet sich in diesem Fall schwieriger als beim Pulver, weisen doch alle Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze im Šatava-Plot (Abb. 32) relative grosse Linearitätsbereiche auf, was auch anhand der durchwegs hohen Korrelationskoeffizienten belegt wird. D1 und D2 fallen aufgrund der niedrigsten Korrelationskoeffizienten ausser Betracht. Auf die mathematische Verwandtschaft zwischen D3 und B2 und innerhalb der N-Gesetze wurde bereits im Abschnitt 2.4. hingewiesen. Durch Vergleich der aus den Geradensteigungen berechneten Aktivierungsenergien mit den nach Coats-Redfern und Horowitz-Metzger bestimmten Werten lassen sich weitere Zeitgesetze ausschliessen, sodass schliesslich nur noch B2 und N1 in Frage kommen. B2 scheint wegen des höheren Korrelationskoeffizienten und der kleineren Differenz in der Aktivierungsenergie zu den früher bestimmten rund 370 kJ/Mol wahrscheinlicher zu sein. Eine exakte Zuordnung gelingt dagegen mit rein rechnerischen Mitteln nicht. Die morphologische Verfolgung der Phasenumwandlung (Abb. 24) gibt aber keine Hinweise auf einen Keimbildungsmechanismus, wie ihn N1 implizieren wür-

de. Vielmehr decken sich die mikroskopischen Beobachtungen mit einem Phasengrenzenwachstumsgesetz. B2 besagt, dass der zeitliche Ablauf der Reaktion mit einer dreidimensional wachsenden Phasengrenze beschrieben werden kann.

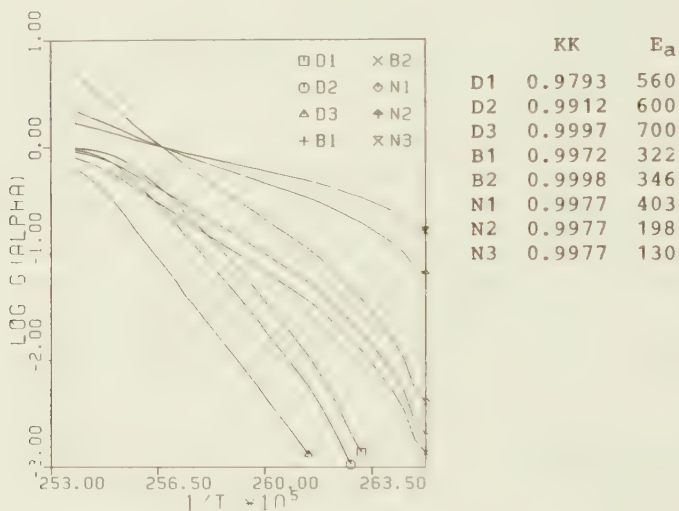


Abb. 32: Satawa-Plot für eine Einkristallprobe von $[\text{NiBr}_2(\text{dab})]$ mit Korrelationskoeffizienten (KK) der Regressionsrechnung und daraus berechneten Aktivierungsenergien (in kJ/Mol) für acht Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze.

Die formalkinetische Auswertung ist im Vorangeegangenen aus verschiedenen Gründen recht ausführlich behandelt worden. Die Beispiele illustrieren ganz klar die Gegensätze zwischen realen Messdaten und den unter Ziff. 2.4. verwendeten simulierten Kurven. Während im letzteren Fall bei den verschiedenen grafischen Darstellungen stets eine Lösung mit perfekter Linearität über den gesamten Reaktionsbereich gefunden werden konnte, besitzt das Einkristallbeispiel einen Linearitätsbereich von 91% der Reaktion, der Pulverfall gar nur einen solchen von 60%. Das Vorliegen eines möglicherweise unterschiedlichen Reaktionsmechanismus in der Anfangsphase des Prozesses, also vor diesen Linearitätsintervallen,

wurde untersucht, konnte aber nicht schlüssig bestätigt werden. Die Freeman-Carroll-Methode erweist sich als sehr anfällig gegen kleine Streuungen in den Messdaten und wird daher als nur beschränkt anwendbar beurteilt. Immerhin lieferte sie Näherungswerte für die Reaktionsordnung n , die bei den anderen Verfahren weiterverwendet werden konnten. Durch den kombinierten Einsatz mehrerer Methoden gelangte man in den meisten Fällen mit hoher Sicherheit zu eindeutigen kinetischen Parametern und Reaktionsmechanismen. Diese gegenseitige Bestätigung der verschiedenen Verfahren sagt allerdings noch nichts über die physikalische Relevanz der gefundenen Werte aus. Vor allem die Bestimmung des Reaktionsmechanismus' in der Einkristallphasenumwandlung hat deutlich gezeigt, dass weitere, von den thermoanalytischen Auswerteverfahren unabhängige Untersuchungen unerlässlich sind, um den rechnerisch ermittelten Daten eine physikalisch sinnvolle Bedeutung zuordnen zu können. Ähnliches gilt auch für die Diskussion der Aktivierungsenergien, die allerdings erst im Anschluss an die Resultate der strukturellen Untersuchungen adäquat durchgeführt werden kann.

Die in den vorangegangenen Beispielen gewonnenen Daten wurden durch eine grosse Zahl analoger Messungen vervollständigt. Tab. 8 enthält die Mittelwerte kinetisch-mechanistischer Parameter, die aus zwölf Messungen an Pulverproben und deren sechzehn an Einkristallen bestimmt wurden. Die angegebenen Fehlerintervalle sind hier nicht mehr Standardabweichungen der Einzelmessungen, sondern stellen einen vernunftmässig abgeschätzten Vertrauensbereich dar.

	Pulver	Einkristall
Aktivierungsenergie [kJ/Mol]	265 ± 20	370 ± 30
$\log_{10} (A)$	35.0 ± 2.6	50.0 ± 4.1
Reaktionsordnung	1.00 ± 0.08	1.00 ± 0.08
Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz	N1, ein Keim pro Teilchen gebildet	B2, dreidimensionales Phasengrenzenwachstum

Tab. 8: Aktivierungsparameter und Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze für die Phasenumwandlung in $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$.

4.3.3. Strukturelle Untersuchungen

Die Interpretation eines aus thermoanalytischen Daten abgeleiteten Reaktionsmechanismus' verlangt eine genaue Kenntnis der Edukt- und der Produktstrukturen. Bekannt sind aus der Literatur die Strukturen zweier Nickelbromid-dab-Komplexe. Der eine, dargestellt durch HBr-Abspaltung aus $[\text{NiBr}_2(\text{dab9})]$ [14], zeigt eine quadratisch-planare Koordination um das Nickelatom, wobei dab als dreizähliger N,N',C-Ligand fungiert [94]. Ebenfalls ein quadratisch-planar koordiniertes Zentralatom besitzt die Verbindung $[\text{NiBr}_2(\text{dab9})]_2$ [95], die jedoch Nickel in der Oxidationsstufe +I enthält. Zur Ableitung eines strukturellen Reaktionsmechanismus' für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Phasenumwandlungen sind diese zwei Strukturen zu wenig relevant, sodass eine Strukturaufklärung sowohl der Tief-, als auch der Hochtemperaturmodifikation von wenigstens einem der hier verwendeten Komplexe notwendig erschien.

4.3.3.1. Die Kristall- und Molekülstruktur der Tieftemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$

Weissenberg- und Buerger-Präzessions-Einkristallaufnahmen von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ in seiner gelben Tieftemperaturform ergaben eine monokline Elementarzelle (vgl. Tab. 10) und wiesen mit ihrer Symmetrie und den systematischen Auslöschungen

(hkl nur mit h + k gerade beobachtet

h0l nur mit l gerade beobachtet)

auf die Raumgruppen Cc oder C2/c hin. Spätere Berechnungen zeigten, dass die höhersymmetrische Raumgruppe C2/c - C_{2h}^6 dem System gerecht wird. Optimale Gitterkonstanten und Kristallorientierung ergaben sich aus einer Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate der Orientierungswinkel von zwölf exakt zentrierten

Reflexen im Bereich $0.4252 < \sin\theta/\lambda < 0.4903 [\text{\AA}^{-1}]$. Mit der so verfeinerten Zelle lässt sich ein Röntgen-Pulverdiagramm (Abb. 18; 1,TT) vollständig indizieren (Tab. 9). Dies bestätigt, dass der zur Strukturbestimmung gewählte Kristall repräsentativ für die Verbindung ist. Die berechneten Intensitäten wurden mit LAZY PULVERIX, einem Rechenprogramm zur vollständigen Simulation von Röntgen-Pulverdiagrammen [96], ermittelt.

Für die Intensitätsmessung auf dem Vierkreisdiffraktometer wurde ein Kristall in einer abgeschmolzenen Quarzkapillare verwendet. Die detaillierten Angaben bezüglich der Datensammlung sind in Tab. 10 wiedergegeben. Die Messung der Intensitäten erfolgte nach der ω -2 θ -Scan-Methode. Nach etwa der Hälfte der Datensammlung wurde ein abruptes Absinken der Intensität aller drei Standardreflexe beobachtet. Der Grund dafür lag in einer Verschiebung des Kristalls, denn nach erneuter Zentrierung und Verfeinerung der Orientierungsmatrix konnte die ursprüngliche Intensität wieder hergestellt werden. Ansonsten zeigten die jeweils nach hundert Reflexen gemessenen Standards keine signifikanten Intensitätsschwankungen.

Von den insgesamt 4717 gemessenen Reflexen verblieben nach Abzug der Standards und Mittelwertbildung für symmetrieäquivalente Reflexe 4355 unabhängige Reflexe, von denen 2560 eine Intensität grösser als deren dreifache Standardabweichung hatten. Die gemessenen Daten wurden nach den üblichen Methoden mit den Lorentz- und Polarisationsverfahren korrigiert. Zusätzlich wurde eine numerische Absorptionskorrektur vorgenommen. Für die Strukturfaktorrechnung wurden mit numerischen Hartree-Fock-Wellenfunktionen berechnete Atomformfaktoren [98] verwendet. Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programmsystem XRAY72 [91] vorgenommen, welches auf der Rechenanlage CDC 6400/6500 der ETH Zürich installiert ist.

Die Lagen der Nickel- und Bromatome liessen sich mit einer konventionellen Pattersonsynthese bestimmen. Abwechselnde Vollmatrix-Kleinstquadrate-Verfeinerungen und Fouriersynthesen führten

Tab. 9: Indiziertes Röntgen-Pulverdiagramm von $\text{TT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$,
Strahlung: $\text{Cu-K}\alpha_1$, Guinier-Kamera. *Die Intensitäten sind
auf den zweitstärksten Reflex normiert.

$2\theta_{\text{beob}}$	$2\theta_{\text{ber}}$	I/I_{beob}^0	I/I_{ber}^0	d_{beob}	d_{ber}	h	k	l
8.65	8.74	600*	1001	10.214	10.103	2	0	0
	8.71		40		10.140	0	0	2
11.40	11.40	2	9	7.755	7.752	2	0	-2
13.11	13.11	16	4	6.745	6.746	1	1	0
	13.24		11		6.680	2	0	2
13.62	13.61	87	77	6.496	6.498	1	1	-1
14.03	14.03	100*	100	6.309	6.308	1	1	1
15.39	15.40	64	46	5.752	5.749	1	1	-2
16.12	16.12	10	9	5.494	5.493	1	1	2
17.50	17.48	83	27	5.063	5.070	0	0	4
	17.54		79		5.051	4	0	0
18.10	18.07	12	4	4.896	4.905	3	1	0
	18.10		3		4.897	1	1	-3
	18.13		30		4.888	3	1	-1
19.04	19.02	17	4	4.656	4.661	1	1	3
	19.05		56		4.654	3	1	1
19.21	19.22	11	10	4.615	4.614	3	1	-2
20.91	20.94	59	91	4.245	4.240	3	1	2
21.39	21.38	4	3	4.150	4.152	1	1	-4
22.90	22.92	13	25	3.880	3.876	4	0	-4
23.49	23.51	3	4	3.784	3.781	3	1	3
23.84	23.83	7	8	3.729	3.731	3	1	-4
24.85	24.86	11	5	3.579	3.578	0	2	0
25.26	25.25	44	21	3.522	3.524	0	2	1
	25.29		6		3.518	5	1	0
25.68	25.69	4	7	3.466	3.465	5	1	-2
26.21	26.17	<1	<1	3.398	3.403	1	1	5
26.40	26.35	52	4	3.373	3.380	0	0	6
	26.39		12		3.374	0	2	2
	26.40		3		3.372	2	2	0
26.55	26.52	30	6	3.354	3.358	2	0	-6
	26.55		12		3.354	2	2	-1
26.97	26.95	23	1	3.303	3.305	3	1	-5
	26.99		19		3.301	2	2	1
	27.00		2		3.300	5	1	-3
27.41	27.43	17	14	3.251	3.249	2	2	-2
27.85	27.86	8	32	3.201	3.199	5	1	2
28.21	28.20	16	5	3.161	3.162	0	2	3
	28.27		5		3.154	2	2	2
28.91	28.93	77	53	3.085	3.083	1	1	-6
	28.94		10		3.082	5	1	-4
	28.97		12		3.079	2	2	-3
29.51	29.52	3	5	3.024	3.023	4	0	-6
	29.57		3		3.018	6	0	-4

Forts. Tab. 9

$2\theta_{\text{beob}}$	$2\theta_{\text{ber}}$	I/I^0_{beob}	I/I^0_{ber}	d_{beob}	d_{ber}	h	k	l
30.10	30.08	45	4	2.966	2.969	5	1	3
	30.13		38		2.964	1	1	6
	30.16		1		2.960	2	2	3
30.43	30.43	65	32	2.935	2.935	3	1	-6
30.57	30.53	14	4	2.922	2.926	4	2	-1
	30.55		3		2.923	0	2	4
31.10	31.09	43	23	2.873	2.874	2	2	-4
	31.12		9		2.873	4	2	-2
31.31	31.29	8	13	2.854	2.856	4	2	1
32.32	32.32	8	16	2.768	2.768	4	2	-3
33.01	33.01	18	11	2.711	2.711	1	1	-7
33.37	33.36	8	2	2.683	2.683	0	2	5
	33.40		10		2.681	7	1	-2
33.75	33.76	17	21	2.653	2.653	3	1	6
34.06	34.04	15	3	2.630	2.632	6	0	4
	34.07		8		2.629	4	2	-4
34.23	34.18	15	7	2.617	2.621	3	1	-7
	34.25		10		2.616	1	1	7
	34.27		3		2.615	7	1	-3
34.71	34.68	<1	1	2.583	2.584	6	0	-6
35.40	35.38	8	6	2.533	2.535	0	0	8
	35.41		2		2.533	2	2	5
35.69	35.69	3	10	2.513	2.514	7	1	-4
35.79	35.82	4	12	2.507	2.505	7	1	2
36.57	36.54	10	3	2.455	2.457	0	2	6
36.68	36.67	10	6	2.448	2.449	2	2	-6
36.75	36.73	14	4	2.443	2.444	6	2	-1
	36.78		8		2.442	4	2	4
37.23	37.24	20	7	2.413	2.412	1	1	-8
37.61	37.56	9	5	2.390	2.393	5	1	-7
	37.62		14		2.389	6	2	-3
37.79	37.77	9	3	2.379	2.380	7	1	3
	37.81		5		2.377	2	0	8
38.14	38.14	16	4	2.357	2.358	3	1	-8
	38.14		2		2.358	1	3	-1
38.51	38.52	11	8	2.336	2.335	1	1	8
38.96	38.97	9	7	2.310	2.309	4	2	-6
	39.00		10		2.307	6	2	-4
39.98	39.96	46	1	2.253	2.254	7	1	-6
	39.98		13		2.253	2	2	-7
	40.00		14		2.252	0	2	7
41.76	41.77	51	12	2.161	2.161	1	3	-4
	41.80		7		2.159	3	1	8
41.98	41.98	16	10	2.150	2.150	4	2	-7
42.05	42.07	13	13	2.147	2.146	2	2	7
42.36	42.36	42	13	2.132	2.132	1	3	4
43.15	43.14	17	6	2.095	2.095	6	2	-6
	43.16		7		2.094	3	3	-4

35 weitere Reflexe bis $d = 1.463 \text{ \AA}$

	TT-[NiBr ₂ (dab1)]	HT-[NiBr ₂ (dab1)]
Raumgruppe	C2/c - D _{2h} ⁶	P2 ₁ /n - C ₅ ^{2h}
a [Å]	20.429 (5)	7.125 (3)
b [Å]	7.156 (1)	19.717 (10)
c [Å]	20.504 (5)	10.396 (5)
β [°]	98.50 (2)	90.91 (2)
V [Å ³]	2965	1459
Z	8	4
ρ _{beob} , 22°C [gcm ⁻³]	1.72 (1)	1.66 (1)
ρ _{ber} [gcm ⁻³]	1.73 _{22°C}	1.67 _{22°C} , 1.77 _{-150°C}
Strahlung	Mo-K _α	Mo-K _α
Kristallvolumen [mm ³]	0.024	0.0022
lin. Abs. koeff. [cm ⁻¹]	69.88 _{22°C}	67.37 _{-150°C}
Transmissionsfaktoren	0.15-0.36	0.40-0.69
Detektoröffnung (32cm vom Kristall)	4.8mm breit 4.8mm hoch	5.8mm breit 4.6mm hoch
Abstrahlwinkel	2.2°	2.1°
Scangeschwindigkeit in 2θ	2.0°/min bis sinθ/λ=0.6401 [Å ⁻¹] bei höheren Winkeln 1.0°/min	2.0°/min, Option für Mehrfachmessung [97]
Grenzen sinθ/λ	0.0246-0.7049 [Å ⁻¹]	0.0369-0.5734 [Å ⁻¹]
Untergrundmessung	zuerst 10, dann 20 Sekunden auf jeder Seite der Reflexe	10 Sekunden auf je- der Seite der Re- flexe [97]
Scan-Bereich in 2θ	1.0° über K _{α1} und 1.0° unter K _{α2}	1.0° über K _{α1} und 1.0° unter K _{α2}
Datensammlung	±h, -k, l (h+k unge- rade ausgelassen)	±h, k, -l
Messtemperatur	22°C	-150°C

Tab.10: Parameter zur Datensammlung für die Strukturbestimmung von TT-[NiBr₂ (dab1)] und HT-[NiBr₂ (dab1)].

zu den Lageparametern der Stickstoff- und Kohlenstoffatome. Mit allen Nichtwasserstoffatomen konvergierte die isotrope Verfeinerung bei recht enttäuschenden Werten von 0.217 und 0.170 für R bez. R_w . Durch anisotrope Verfeinerung der thermischen Bewegung konnten diese Werte nach vier Zyklen aber auf 0.047 bez. 0.043 gesenkt werden. Mit einer anschliessenden Differenz-Fouriersynthese liessen sich die Wasserstoffatome lokalisieren. Für die berechneten Strukturaktoren trugen sie in Form von festen Beiträgen an ihren idealisierten Positionen bei (Abstand C-H 0.95 Å, Winkel C-C-H 109.5 °).

Nach zwei weiteren Zyklen wurde das Gewichtungsschema optimiert:

$$w = 1 / (\sigma_{\text{beob}}^2 + 0.0003 |F_{\text{beob}}|^2) \quad .$$

Auf diese Weise konnte erreicht werden, dass die minimalisierte Funktion

$$\sum w (|F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}|)^2$$

unabhängig von den Grössen F_{beob} und $\sin\theta/\lambda$ war. Die abschliessende Kleinstquadrate-Verfeinerung konvergierte bei den Endwerten

$$R = 0.039$$

$$R_w = 0.047 \quad .$$

Die Atomkoordinaten und anisotropen Temperaturaktoren aller Nichtwasserstoffatome sind in Tab. 11 aufgeführt, die Parameter der Wasserstoffatome in Tab. 12 (vgl. auch Abb. 33 zur Numerierung der Atome).

Tab. 11: Atomparameter für $\text{TT-[NiBr}_2(\text{dab1})]$.

Atom	x	y	z	U_{11}^*	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ni	0.24197(3)	0.18088(8)	0.08797(3)	6.29(4)	2.88(3)	2.98(3)	-0.12(3)	1.05(2)	0.26(2)
Br(1)	0.23640(3)	0.36309(8)	0.18859(2)	11.84(5)	3.48(3)	4.07(3)	-0.16(3)	2.58(3)	-0.43(2)
Br(2)	0.27717(3)	0.46060(7)	0.02919(2)	12.18(5)	3.84(3)	3.24(2)	-2.25(3)	1.63(3)	-0.03(2)
N(1)	0.1788(2)	-0.0134(6)	0.1167(2)	5.36(24)	3.90(21)	3.02(16)	-0.08(20)	0.62(16)	-0.18(16)
N(2)	0.3095(2)	-0.0133(6)	0.1274(2)	5.91(26)	4.15(22)	3.15(17)	0.46(21)	1.08(17)	-0.21(17)
C(1)	0.2091(3)	-0.1525(7)	0.1433(2)	6.63(34)	3.61(24)	4.45(24)	-0.93(25)	1.40(24)	0.42(21)
C(2)	0.1052(3)	-0.0042(9)	0.1115(2)	5.83(34)	6.78(38)	4.81(27)	-0.15(32)	0.45(25)	0.53(28)
C(3)	0.0868(3)	0.0050(14)	0.1800(3)	8.07(46)	15.4(8)	6.90(40)	2.31(53)	3.01(35)	1.78(49)
C(4)	0.0826(3)	0.1718(14)	0.0742(4)	6.70(46)	15.1(9)	14.2(7)	2.41(54)	2.11(47)	7.56(69)
C(5)	0.0750(4)	-0.1704(16)	0.0749(5)	8.02(56)	16.2(10)	19.1(10)	-3.87(64)	0.09(59)	-7.08(87)
C(6)	0.2810(3)	-0.1529(7)	0.1487(2)	6.86(34)	3.11(24)	3.91(22)	0.56(24)	0.92(23)	0.73(19)
C(7)	0.3829(3)	-0.0051(9)	0.1334(3)	5.57(34)	5.88(35)	6.10(31)	0.76(30)	1.47(26)	1.19(28)
C(8)	0.3985(4)	0.0081(15)	0.0645(4)	8.41(47)	17.7(9)	8.43(47)	2.14(57)	4.17(39)	2.39(57)
C(9)	0.4026(4)	0.1693(17)	0.1696(6)	5.56(47)	19.5(12)	29.7(14)	-3.35(62)	2.84(64)	-15.2(11)
C(10)	0.4168(4)	-0.1715(16)	0.1671(5)	6.74(49)	17.4(11)	21.4(11)	3.96(59)	3.56(58)	11.5(9)

* Die U_{ij} -Werte sind mit 100 multipliziert. Die Form für das anisotrope thermische Ellipsoid ist definiert durch $\exp[-2\pi^2 (U_{11}^2 a^{*2} + U_{22}^2 b^{*2} + U_{33}^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^*b^* + 2U_{13} hla^*c^* + 2U_{23} klb^*c^*)]$.

Tab. 12: Wasserstoff-Atomparameter für $\text{TT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]_2^{\text{a}}$

Atom	x	y	z	U^{b}	Atom	x	y	z	U
H(11)	0.1861	-0.2555	0.1594	5.88	H(61)	0.3059	-0.2537	0.1696	5.52
H(31)	0.0407	0.0012	0.1793	10.15	H(81)	0.3741	0.1002	0.0415	11.05
H(32)	0.1076	-0.0920	0.2070	10.15	H(82)	0.4435	0.0161	0.0653	11.05
H(33)	0.1027	0.1237	0.2011	10.15	H(83)	0.3835	-0.1152	0.0444	11.05
H(41)	0.1048	0.1865	0.0385	11.12	H(91)	0.4428	0.1503	0.1973	13.52
H(42)	0.0356	0.1611	0.0599	11.12	H(92)	0.4108	0.2628	0.1362	13.52
H(43)	0.0899	0.2724	0.1039	11.12	H(93)	0.3694	0.2126	0.1914	13.52
H(51)	0.0885	-0.2830	0.0943	13.08	H(101)	0.4608	-0.1384	0.1847	13.02
H(52)	0.0274	-0.1620	0.0675	13.08	H(102)	0.3937	-0.2084	0.2030	13.02
H(53)	0.0871	-0.1728	0.0920	13.08	H(103)	0.4156	-0.2687	0.1370	13.02

^a Geometrie idealisiert, C-H = 0.95 Å, C-C-H = 109.5°. Die erste Zahl in der Klammer bezeichnet das Kohlenstoffatom, an welches das betreffende Wasserstoffatom gebunden ist.

^b Die U-Werte sind mit 100 multipliziert und wurden aus den äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Kohlenstoffatome erhalten.

Die Struktur der Tieftemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ ist charakterisiert durch einen molekularen Aufbau aus zentrosymmetrisch verbrückten Dimeren (Abb. 33).

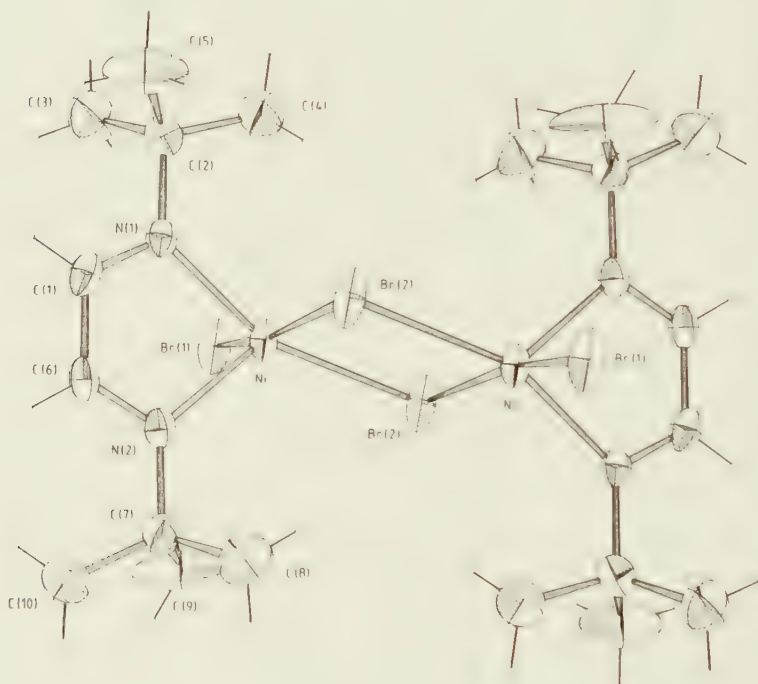


Abb. 33: Molekülstruktur von $\text{TT-}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$.

Die Moleküldarstellungen wurden mit dem Programm ORTEP [99], die Packungsdiagramme der Zelle mit dem Programm PLUTO78 [100] gezeichnet. Der Abstand Nickel-Nickel innerhalb eines Moleküls beträgt $3.801 \text{ \AA}$, der Brückenwinkel Ni-Br(2)-Ni 96.91° . Die Dimere sind räumlich klar voneinander getrennt, was auch die recht grossen thermischen Schwingungen der tert-Butylgruppe verständlich macht. Zwischen Nichtwasserstoffatomen existieren keine Abstände unter $3.3 \text{ \AA}$. Zwei Wasserstoff-Wasserstoff-Abstände sind um $2.29 \text{ \AA}$, alle anderen grösser als $2.49 \text{ \AA}$.

Die Packung der dimeren Einheiten in $\text{TT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ führt zu einer Schichtstruktur, wobei sich die Schichten parallel zur (100)-Ebene anordnen (Abb.34). Dies erklärt auch die ausgeprägte Spaltbarkeit der Kristalle entlang diesen Ebenen. In den Schichten wiederum lassen sich Zickzackketten in Richtung der [001]-Achse erkennen. Diese Ketten werden durch dimere Moleküle gebildet, die abwechselnd in [011]- und $[0\bar{1}1]$ -Richtung abgedreht und um die [001]-Achse verkippt sind. Die endständigen Bromatome sind etwas von der Ebene aus den Nickel- und verbrückenden Bromatomen abgelenkt, um einen engen Kontakt untereinander zu vermeiden. Die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Einheiten sind wegen ihrer klaren räumlichen Trennung gering, es liegt eine typisch molekular aufgebaute Struktur vor.

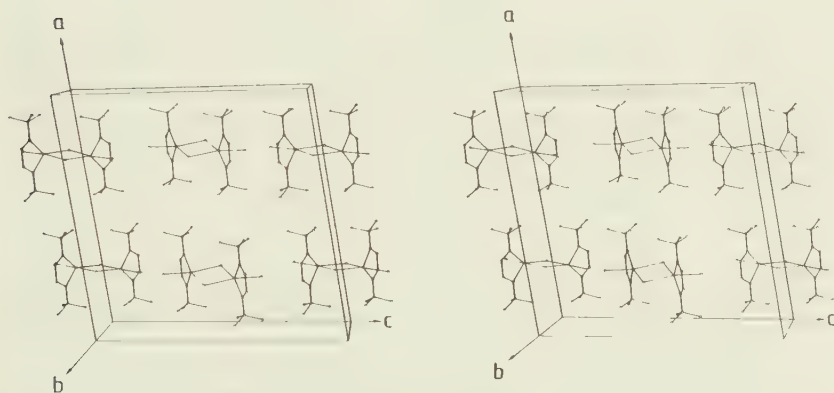


Abb. 34: Stereografische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{TT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, ohne Wasserstoffatome.

Die Abb. 35 und 36 illustrieren die Koordination um das Nickelatom. Die Geometrie ist verzerrt trigonal-bipyramidal mit $\text{Br}(1)-\text{Ni}-\text{Br}(2)'$ als pseudo-trigonaler Achse. Die Verzerrung ist einerseits auf den fünfgliedrigen Ring mit dem Chelatliganden zurückzuführen, andererseits aber auch eine Folge der Nichtäquivalenz der drei Bromatome um das Nickelatom. Die $\text{Ni}-\text{Br}-\text{Ni}$ -Brücke ist

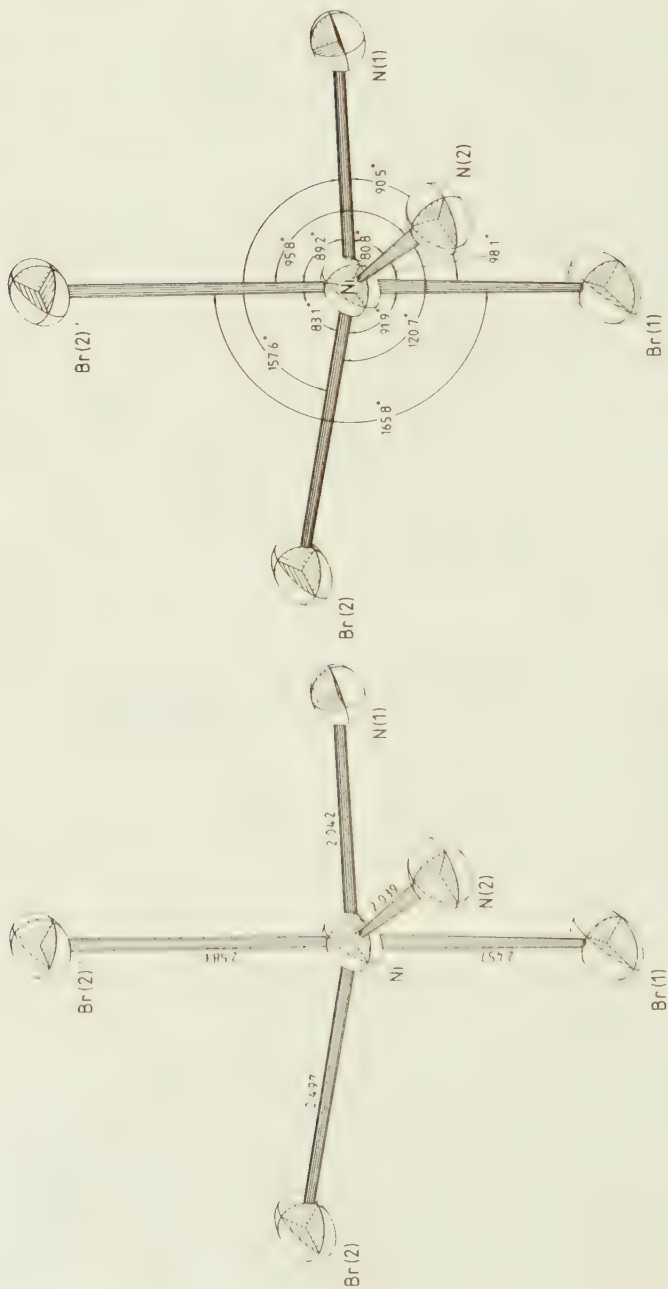


Abb. 35: Bindungslängen am Nickelatom in $\text{TT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$.

Abb. 36: Bindungswinkel um das Nickelatom in $\text{TT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$.

asymmetrisch. Die Bindung Ni-Br(2)' ist wohl nur um rund drei Prozent länger als die Bindung Ni-Br(2), doch ist diese Differenz aufgrund der kleinen Standardabweichungen als signifikant zu betrachten.

Die Bindungsabstände (Tab. 13) und Bindungswinkel (Tab. 14) innerhalb des dab-Liganden liegen alle recht nahe bei den Idealwerten für Einfach- und Doppelbindungen, sowie für sp^3 - und sp^2 -Hybridisierung.

Ni - Br(1)	2.4574(9)	C(5) - H(51)	0.923(11)
Ni - Br(2)	2.4966(9)	C(5) - H(52)	0.963(8)
Ni - Br(2)' *	2.5829(9)	C(5) - H(53)	1.004(11)
Ni - N(1)	2.042(4)	C(6) - N(2)	1.265(6)
Ni - N(2)	2.039(4)	C(6) - H(61)	0.950(5)
C(1) - N(1)	1.254(6)	C(7) - N(2)	1.488(7)
C(1) - C(6)	1.456(8)	C(7) - C(8)	1.499(10)
C(1) - H(11)	0.958(5)	C(7) - C(9)	1.476(14)
C(2) - N(1)	1.493(7)	C(7) - C(10)	1.494(12)
C(2) - C(3)	1.508(9)	C(8) - H(81)	0.914(9)
C(2) - C(4)	1.511(11)	C(8) - H(82)	0.918(7)
C(2) - C(5)	1.491(12)	C(8) - H(83)	1.002(10)
C(3) - H(31)	0.941(7)	C(9) - H(91)	0.938(9)
C(3) - H(32)	0.948(8)	C(9) - H(92)	0.989(13)
C(3) - H(33)	0.986(9)	C(9) - H(93)	0.919(11)
C(4) - H(41)	0.922(9)	C(10) - H(101)	0.949(8)
C(4) - H(42)	0.964(7)	C(10) - H(102)	0.968(11)
C(4) - H(43)	0.954(10)	C(10) - H(103)	0.927(11)

Tab. 13: Bindungslängen [$\text{\AA}$] in TT-[NiBr₂(dab1)]. * Br(2)' wird durch die Symmetrieoperation ($1/2-x, 1/2-y, -z$) aus Br(2) erzeugt.

Br (1) - Ni - Br (2)	91.85 (3)	N (1) - C (1) - H (11)	121.7 (5)
Br (1) - Ni - Br (2)'	165.79 (3)	C (6) - C (1) - H (11)	120.9 (5)
Br (1) - Ni - N (1)	90.5 (1)	N (1) - C (2) - C (3)	108.8 (4)
Br (1) - Ni - N (2)	98.1 (1)	N (1) - C (2) - C (4)	107.6 (5)
Br (2) - Ni - Br (2)'	83.11 (3)	N (1) - C (2) - C (5)	109.8 (5)
Br (2) - Ni - N (1)	157.6 (1)	C (3) - C (2) - C (4)	109.6 (6)
Br (2) - Ni - N (2)	120.7 (1)	C (3) - C (2) - C (5)	112.2 (7)
Br (2)' - Ni - N (1)	89.2 (1)	C (4) - C (2) - C (5)	109.7 (6)
Br (2)' - Ni - N (2)	95.8 (1)	C (1) - C (6) - N (2)	119.0 (4)
N (1) - Ni - N (2)	80.8 (2)	C (1) - C (6) - H (61)	120.1 (5)
Ni - N (1) - C (1)	112.0 (3)	N (2) - C (6) - H (61)	120.8 (5)
Ni - N (1) - C (2)	128.5 (3)	N (2) - C (7) - C (8)	106.0 (4)
C (1) - N (1) - C (2)	119.5 (4)	N (2) - C (7) - C (9)	105.8 (5)
Ni - N (2) - C (6)	110.8 (3)	N (2) - C (7) - C (10)	113.5 (5)
Ni - N (2) - C (7)	128.4 (3)	C (8) - C (7) - C (9)	109.9 (7)
C (6) - N (2) - C (7)	120.9 (4)	C (8) - C (7) - C (10)	109.7 (7)
N (1) - C (1) - C (6)	117.4 (5)	C (9) - C (7) - C (10)	111.7 (7)
Methylgruppen: 103.7 - 115.7 mit σ (0.6-1.3)			

Tab. 14: Bindungswinkel [°] in TT-[NiBr₂(dab1)].

Die Struktur von [NiBr₂(dmp)] (dmp = 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin) [101] besteht ebenfalls aus diskreten Dimeren, mit der gleichen verzerrt trigonal-bipyramidalen Koordination um das Nickelatom. In den Abständen und Winkeln der koordinativen Bindungen zeigt sich eine sehr enge Verwandtschaft zwischen dieser Verbindung und dem TT-[NiBr₂(dab1)]. Der [NiBr₂(dmp)]-Komplex hat ebenfalls endständige und verbrückende Bromatome. Die Asymmetrie der Ni-Br-Ni-Brücke ist mit 2.468 Å und 2.649 Å gegenüber den 2.500 Å und 2.583 Å der vorliegenden Verbindung noch ausgeprägter. Die kürzere verbrückende Nickel-Brom-Bindung ist bei beiden Komplexen etwa gleich lang wie eine endständige Nickel-Brom-Bindung. Dies bedeutet also, dass die eine Brückenbindung in ihrer Länge als "normal" betrachtet werden kann, wogegen die andere aber deutlich geschwächt ist.

Ein Vergleich mit $[\text{NiBr}(\text{dab9})]_2$ [95] zeigt, dass dort ebenfalls ein dimeres Molekül vorliegt. Allerdings besitzt das Nickelatom die Oxidationsstufe +I und die Verbindung hat keine endständigen, sondern nur verbrückende Bromatome. Die Ni-Br-Ni-Brücke ist symmetrisch, die Bindungslänge von 2.447 Å ist vergleichbar mit der endständigen Nickel-Brom-Bindung in $\text{TT-}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ (2.457 Å). Deutlich kürzer mit 2.302 Å ist die Nickel-Brom-Bindung in der N,N',C-chelierten Verbindung $[\text{NiBr}(\text{dab9})]$ [94], doch liegen dort gegenüber den beiden anderen Komplexen wesentlich unterschiedliche Bindungsverhältnisse vor. Eine vergleichende Zusammenstellung einiger ausgewählter interatomarer Abstände und Winkel ist in Tab. 15 wiedergegeben.

	A	B [95]	C [94]	D [101]
Ni - Br(1)	2.457		2.302	2.458
Ni - Br(2)	2.500	2.444		2.468
Ni - Br(2)'	2.583	2.447		2.649
Ni - N(1)	2.042	1.95	1.991	2.021
Ni - N(2)	2.039	1.91	1.820	2.034
Ni - Ni'	3.801	3.460	3.826	
Ni - Br(2) - Ni'	96.9	96.9		96.7
N(1) - Ni - N(2)	80.0	83.1	82.0	82.4
Br(2) - Ni - Br(2)'	83.1	89.9		83.3

Tab. 15: Vergleich von Bindungslängen [Å] und Bindungswinkeln [°] in $\text{TT-}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ (A) mit Verbindungen verwandter Strukturen, B = $[\text{NiBr}(\text{dab9})]_2$, C = $[\text{NiBr}(\text{dab9})]$, D = $[\text{NiBr}_2(\text{dmp})]$.

4.3.3.2. Die Kristall- und Molekülstruktur der Hochtemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$

Einkristalle von guter Qualität der violetten Hochtemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ waren äusserst schwierig zu finden, da durch die im Abschnitt 3.1.3. beschriebenen Kristallzuchtbedingungen bei 130 °C fast ausschliesslich verwachsene Kristalle oder solche mit zu grosser Mosaizität entstanden. Der zur Intensitätsmessung verwendete Kristall war, wie die wenigen weiteren brauchbaren Einkristalle, wesentlich kleiner als die guten Einkristalle der gelben Form.

Bei der Strukturbestimmung der Tieftemperaturmodifikation hatten sich grosse thermische Schwingungen vor allem bei den N-Substituenten gezeigt. Um diese thermische Bewegung möglichst klein zu halten, wurden die Reflexintensitäten der violetten Form, $\text{HT-}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, bei -150 °C gemessen.

Buerger-Präzessions- und Weissenberg-Einkristallaufnahmen ergaben eine monokline Symmetrie und die Bedingungen für Nichtauslöschung der Reflexe

(h0l nur beobachtet mit h + l gerade
0k0 nur beobachtet mit k gerade)

sind nur konsistent mit der Raumgruppe $P2_1/n$ (x,y,z; 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z; -x,-y,-z; 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z). Die Zellparameter bei -150 °C wurden durch Kleinstquadratverfeinerung von zwanzig auf dem Vierkreisdiffraktometer automatisch zentrierten Reflexen im Bereich $0.2533 < \sin\theta/\lambda < 0.3470 \text{ \AA}^{-1}$ ermittelt. Für die Zelldaten bei Raumtemperatur wurden 24 indizierte Reflexe einer Gandolfi-Aufnahme mit dem Unterprogramm PARAM des Rechensystems XRAY72 [91] nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Die entsprechenden Zellparameter sind aus Tab. 16 ersichtlich. Das Zellvolumen bei -150 °C ist gegenüber Raumtemperatur um rund fünf Prozent vermindert. Das konstante Verfolgen einer Re-

	22°C	-150°C
a [Å]	7.166	7.125
b [Å]	20.359	19.717
c [Å]	10.508	10.396
β [°]	91.03	90.91
V [Å ³]	1533	1459

Tab. 16: Zellparameter von HT-[NiBr₂(dab1)]
bei 22°C und -150°C.

flexintensität auf dem Vierkreisdiffraktometer beim langsamen Abkühlen stellte sicher, dass die Kristallqualität während dieses Vorgangs keine Einbusse erlitt.

In Tab. 17 ist ein vollständig indiziertes Röntgen-Pulverdiagramm von HT-[NiBr₂(dab1)] wiedergegeben, das mit einer Gandolfi-Einkristallkamera aufgenommen wurde. Die berechneten Intensitäten wurden mit dem Programm LAZY PULVERIX [96] aus den Lageparametern aller Atome berechnet. Dieses mit einem bei 130 °C gezüchteten Kristall produzierte Diagramm stimmt genau überein mit solchen von Pulvern, die thermisch durch Phasenumwandlung erhalten wurden.

Die Messung der Reflexintensitäten auf dem Vierkreisdiffraktometer wurde nach der ω -2 θ -Scan-Methode durchgeführt. Weitere Messparameter sind in Tab. 10 des vorhergehenden Abschnitts aufgeführt. Die jeweils nach hundert Reflexen registrierten Intensitäten von sechs Standardreflexen wiesen keine signifikanten Schwankungen auf. Total wurden 3213 Reflexe gemessen. Von den 2300 unabhängigen Reflexen (ohne Standards) hatten 1545 eine Intensität, die dreimal grösser als deren Standardabweichung war. An den gemessenen Daten wurden die üblichen Lorentz-, Polarisations- und (analytischen) Absorptionskorrekturen vorgenommen. Die Atomformfaktoren für die Strukturfaktorrechnung wurden den

Tab. 17: Indiziertes Röntgen-Pulverdiagramm von HT-[NiBr₂(dab1)],
Strahlung: Cu-K_α, Gandolfi-Kamera.

2θ _{beob}	2θ _{ber}	I/I ⁰ _{beob}	I/I ⁰ _{ber}	d _{beob}	d _{ber}	h	k	l
8.65	8.69	82	76	10.22	10.18	0	2	0
9.55	9.47	5	5	9.26	9.34	0	1	1
12.07	12.11	100	100	7.332	7.325	0	2	1
14.90	14.84	48	23	5.945	5.970	1	0	-1
15.05	15.09	71	14	5.887	5.870	1	0	1
	15.12		65		5.858	1	2	0
16.78	16.88	7	4	5.283	5.253	0	0	2
17.43	17.43	54	29	5.089	5.089	0	4	0
	17.43		1		5.087	0	1	2
	17.44		34		5.085	1	2	1
19.84	19.81	30	14	4.475	4.482	1	3	-1
21.20	21.24	43	51	4.191	4.195	1	1	-2
21.36	21.39	28	1	4.159	4.154	0	3	2
	21.42		27		4.149	1	4	0
21.60	21.60	48	15	4.114	4.114	1	1	2
22.95	22.90	35	35	3.875	3.883	1	2	2
	22.96		23		3.873	1	4	-1
24.80	24.85	9	11	3.590	3.582	2	0	0
25.25	25.24	15	12	3.534	3.528	2	1	0
26.30	26.27	28	27	3.389	3.393	0	6	0
	26.28		6		3.379	2	2	0
26.68	26.65	16	28	3.342	3.345	1	5	1
27.65	27.59	4	13	3.226	3.233	2	2	-1
	27.63		1		3.229	0	6	1
	27.72		8		3.212	0	5	2
28.20	28.16	13	1	3.164	3.169	1	0	-3
	28.17		15		3.168	2	3	0
29.15	29.12	6	8	3.063	3.066	1	6	0
30.38	30.32	20	4	2.942	2.948	1	5	-2
	30.43		13		2.937	1	6	1
	30.46		6		2.935	2	0	2
31.10	31.15	5	24	2.876	2.871	1	3	-3
31.95	31.93	7	14	2.801	2.803	0	7	1
32.82	32.78	8	11	2.729	2.732	2	3	-2
33.30	33.25	13	1	2.690	2.695	1	7	0
	33.26		19		2.694	2	3	2
	33.31		1		2.690	1	4	-3
	33.31		1		2.689	2	5	0
35.28	35.27	10	1	2.544	2.545	0	8	0
	35.28		2		2.544	0	7	2
	35.29		12		2.543	0	2	4
	35.30		2		2.543	2	4	2
35.80	35.80	3	8	2.508	2.508	2	1	-3
36.51	36.47	10	3	2.461	2.464	2	1	3
	36.48		10		2.463	2	6	0
	36.49		1		2.462	1	1	-4

Forts. Tab. 17

$2\theta_{\text{beob}}$	$2\theta_{\text{ber}}$	I/I_{beob}^0	I/I_{ber}^0	d_{beob}	d_{ber}	h	k	l
37.60	37.61	8	2	2.392	2.392	2	6	1
	37.62		2		2.391	1	7	2
41.50	41.49	2	4	2.176	2.176	3	1	-2
	41.49		1		2.176	1	8	-2
42.10	42.08	13	11	2.146	2.145	3	1	2
	42.08		8		2.143	2	5	-3
43.66	43.63	4	3	2.073	2.074	2	8	0
44.74	44.70	6	1	2.026	2.027	3	5	-1
	44.71		1		2.027	2	6	-3
	44.72		2		2.026	1	0	-5
45.85	45.82	6	6	1.979	1.981	3	1	-3
46.72	46.77	4	3	1.944	1.942	0	4	5
47.65	47.62	7	8	1.908	1.909	3	3	-3
	47.67		7		1.908	3	5	2
	47.68		1		1.908	2	7	-3
48.60	48.57	9	3	1.873	1.875	1	7	4
51.16	51.13	7	6	1.786	1.786	0	6	5
	51.15		7		1.786	2	6	4
	51.20		2		1.784	4	1	0
52.64	52.61	4	2	1.739	1.740	1	6	-5
	52.65		1		1.738	2	3	5
53.46	53.45	5	5	1.714	1.714	3	8	1
	53.46		1		1.714	0	9	4
	53.47		1		1.714	4	3	-1
58.50	58.47	4	1	1.578	1.578	4	1	3
	58.47		1		1.578	3	6	-4

"International Tables for X-ray Crystallography" [102] entnommen, ebenso wie die Dispersionskorrekturfaktoren für die Atome Nickel und Brom. Die Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgte auf ähnliche Weise wie bei der Tieftemperaturform, mit dem Unterschied, dass für alle Berechnungen eine modifizierte Version der kristallografischen Rechenbibliothek der Northwestern University [103], installiert auf der Rechenanlage IBM 3033 der Universität Zürich, benützt wurde.

Nach einer ersten Verfeinerung der aus einer Pattersonsynthese gefundenen Lagen der Nickel- und Bromatome liessen sich sämtliche Stickstoff- und Kohlenstoffatome aus einer Fouriersynthese lokalisieren. Alle Wasserstoffatome konnten mit Differenzfouriersyn-

thesen eindeutig ermittelt werden. Sie wurden mit ihren idealisierten Positionen den berechneten Strukturfaktoren als feste Beiträge zugefügt.

Bedingt durch seine sehr kleinen Abmessungen lieferte der Kristall keine grossen Beugungsintensitäten. Aus diesem Grund wurden bei den letzten Rechenzyklen alle Daten (inklusive $F^2 < 0$) in die Verfeinerung miteinbezogen. Die nach F^2 verfeinerten Werte für R und R_w konvergierten bei 0.091 und 0.127. Für den Anteil der Daten mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$ und Verfeinerung nach F resultierten folgende Endwerte für die Zuverlässigkeitsindizes:

$$R = 0.055$$

$$R_w = 0.062 \quad .$$

Tab. 18 enthält die Lage- und Temperaturparameter für alle Nichtwasserstoffatome, Tab. 19 die entsprechenden Daten der Wasserstoffatome.

Trotz seiner hohen Wachstumstemperatur war der verwendete Kristall offenbar von recht guter Qualität. Dies wird einerseits belegt durch die gegenüber der gelben Form doch wesentlich kleineren thermischen Parameter, andererseits durch die flache, ruhige Differenzfourierkarte am Ende der Verfeinerungen.

In der Hochtemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ liegen diskrete monomere Moleküle vor, wie sie Abb. 37 zeigt.

Tab. 18: Atomparameter für HT-[NiBr₂(dab1)].

Atom	x	y	z	U ₁₁ [*]	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ni	0.1956(2)	0.08355(6)	0.2384(1)	1.03(6)	2.10(7)	2.45(7)	-0.05(6)	-0.30(5)	-0.04(6)
Br(1)	0.3180(1)	0.07639(6)	0.0274(1)	2.10(5)	3.45(6)	2.55(5)	0.25(5)	0.26(4)	0.11(5)
Br(2)	0.3534(1)	0.11998(6)	0.4205(1)	2.11(5)	4.65(7)	3.22(5)	-0.38(5)	-0.82(4)	-1.14(5)
N(1)	-0.0619(10)	0.1219(4)	0.1912(9)	1.05(46)	2.44(57)	2.33(49)	-0.68(42)	-0.23(38)	0.06(44)
N(2)	0.0527(10)	-0.0028(4)	0.2594(6)	1.61(41)	2.06(45)	1.21(37)	0.55(35)	-0.22(31)	0.19(33)
C(1)	-0.1852(12)	0.0757(5)	0.2123(9)	1.26(46)	2.41(57)	3.03(53)	0.19(45)	-0.82(38)	0.33(46)
C(2)	-0.1098(12)	0.1945(5)	0.1912(9)	1.05(46)	2.44(57)	2.33(49)	-0.68(42)	-0.23(38)	0.07(44)
C(3)	0.0573(14)	0.2289(5)	0.1295(11)	2.50(57)	1.68(59)	6.27(77)	-0.36(48)	1.53(53)	1.03(54)
C(4)	-0.1368(16)	0.2249(6)	0.3248(10)	4.58(69)	2.69(65)	3.44(60)	-0.12(56)	-0.51(53)	-0.59(51)
C(5)	-0.2850(14)	0.2047(5)	0.1077(10)	2.65(57)	1.81(57)	4.89(66)	0.08(46)	-2.30(49)	0.39(50)
C(6)	-0.1225(13)	0.0060(6)	0.2391(9)	1.80(54)	3.01(63)	2.41(50)	-0.01(47)	-0.03(41)	0.24(46)
C(7)	0.1359(13)	-0.0698(5)	0.2951(9)	2.44(51)	1.79(55)	3.14(55)	0.08(46)	0.63(41)	0.01(46)
C(8)	0.3263(16)	-0.0742(6)	0.2305(11)	5.09(75)	3.24(69)	5.76(77)	2.04(60)	3.16(64)	1.34(60)
C(9)	0.0079(17)	-0.1293(6)	0.2567(10)	5.49(77)	3.46(75)	3.96(66)	0.43(63)	-1.23(56)	0.37(57)
C(10)	0.1637(14)	-0.0689(6)	0.4418(9)	3.10(59)	3.61(69)	2.90(55)	0.48(52)	-0.40(45)	0.84(51)

* Die U_{ij}-Werte sind mit 100 multipliziert. Die Form für das anisotrope thermische Ellipsoid ist definiert durch $\exp[-2\pi^2(U_{11}^2a^{*2} + U_{22}^2b^{*2} + U_{33}^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^{*2} + 2U_{13}hla^*c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^{*2})]$.

Tab. 19: Wasserstoff-Atomparameter für HT-[NiBr₂(dab1)].^a

Atom	x	y	z	U ^b	Atom	x	y	z	U
H(11)	-0.314	0.086	0.196	3.44	H(61)	-0.210	-0.032	0.242	3.74
H(31)	0.172	0.214	0.172	4.77	H(81)	0.382	-0.117	0.246	5.74
H(32)	0.064	0.217	0.041	4.77	H(82)	0.312	-0.067	0.140	5.74
H(33)	0.049	0.276	0.138	4.77	H(83)	0.408	-0.040	0.265	5.74
H(41)	-0.036	0.209	0.381	4.66	H(91)	-0.118	-0.120	0.282	5.40
H(42)	-0.133	0.273	0.321	4.66	H(92)	0.008	-0.135	0.165	5.40
H(43)	-0.252	0.210	0.359	4.66	H(93)	0.050	-0.170	0.296	5.40
H(51)	-0.380	0.227	0.156	4.47	H(101)	0.237	-0.107	0.469	4.38
H(52)	-0.256	0.232	0.035	4.47	H(102)	0.228	-0.028	0.467	4.38
H(53)	-0.332	0.162	0.078	4.47	H(103)	0.046	-0.070	0.484	4.38

^aGeometrie idealisiert, C-H = 0.95 Å, C-C-H = 109.5°. Die erste Zahl in der Klammer bezeichnet das Kohlenstoffatom, an welches das betreffende Wasserstoffatom gebunden ist.

^bDie U-Werte sind mit 100 multipliziert und wurden aus den äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der anisotrop verfeinerten Kohlenstoffatome erhalten.

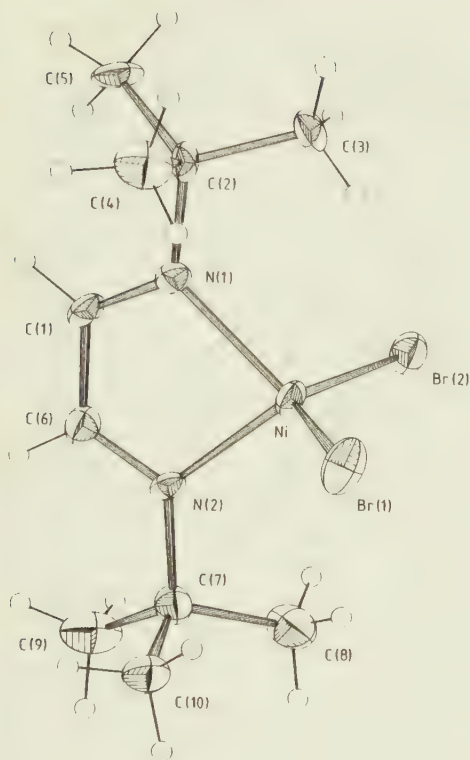


Abb. 37:

Molekülstruktur von
HT-[NiBr₂(dab1)].

Die Bindungen zwischen den Nickel- und Stickstoff-, bez. Brom-
atomen sind unter sich gleichwertig (vgl. auch Tab.20). Die Ver-
zerrung des Tetraeders rührt vor allem vom Chelatring mit dem
Liganden her. Bei einer ganzen Reihe von Verbindungen, die einen
an Nickel koordinativ gebundenen Diazabutadienkern und zwei oder
drei Halogenatome enthalten, liegt der Winkel N(1)-Ni-N(2) im
engen Bereich von $(82 \pm 2)^\circ$ [94,95,101,104,105] (siehe hierzu
auch Tab. 22). Der Chelatring ist nahezu ideal planar. Die mitt-
lere Auslenkung aus der Ebene beträgt $0.0315 \text{ \AA}$. C-C-, C-N- und
C=N-Bindungslängen liegen im Rahmen dessen, was für derartige
Bindungen zu erwarten ist.

Wie die Abb. 38 und 39 illustrieren, weisen die Nickelatome eine
pseudotetraedrische Koordination auf.

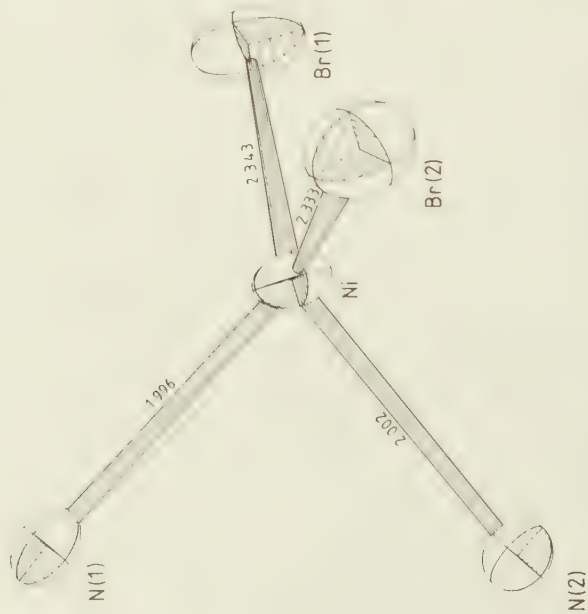


Abb. 38: Bindungslängen am Nickelatom in $\text{HT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$.

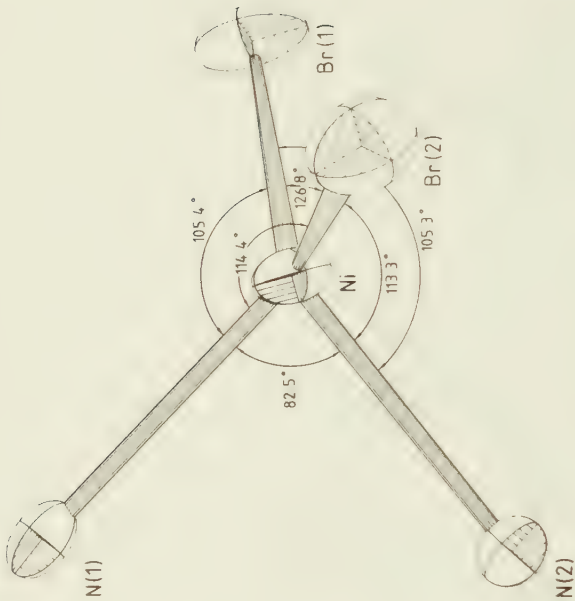


Abb. 39: Bindungswinkel um das Nickelatom in $\text{HT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$.

Ni - Br(1)	2.349(2)	C(5) - H(52)	0.955(11)
Ni - Br(2)	2.333(2)	C(5) - H(52)	0.958(10)
Ni - N(1)	1.996(7)	C(5) - H(53)	0.949(10)
Ni - N(2)	2.002(8)	C(6) - N(2)	1.275(11)
C(1) - N(1)	1.266(12)	C(6) - H(61)	0.975(10)
C(1) - C(6)	1.470(13)	C(7) - N(2)	1.492(12)
C(1) - H(11)	0.956(9)	C(7) - C(8)	1.525(13)
C(2) - N(1)	1.485(12)	C(7) - C(9)	1.535(15)
C(2) - C(3)	1.521(12)	C(7) - C(10)	1.535(13)
C(2) - C(4)	1.527(13)	C(8) - H(81)	0.948(11)
C(2) - C(5)	1.523(12)	C(8) - H(82)	0.956(12)
C(3) - H(31)	0.969(11)	C(8) - H(83)	0.959(14)
C(3) - H(32)	0.948(11)	C(9) - H(91)	0.957(12)
C(3) - H(33)	0.944(10)	C(9) - H(92)	0.959(11)
C(4) - H(41)	0.970(11)	C(9) - H(93)	0.943(11)
C(4) - H(42)	0.943(11)	C(10) - H(101)	0.950(10)
C(4) - H(43)	0.944(11)	C(10) - H(102)	0.962(11)
		C(10) - H(103)	0.952(10)

Tab.20: Bindungslängen [Å] in HT-[NiBr₂(dab1)].

Br(1) - Ni - Br(2)	126.77(6)	N(1) - C(2) - C(3)	108.0(7)
Br(1) - Ni - N(1)	105.4(2)	N(1) - C(2) - C(4)	113.1(7)
Br(1) - Ni - N(2)	105.3(2)	N(1) - C(2) - C(5)	106.4(7)
Br(2) - Ni - N(1)	114.4(2)	C(3) - C(2) - C(4)	108.6(8)
Br(2) - Ni - N(2)	113.3(2)	C(3) - C(2) - C(5)	109.9(8)
N(1) - Ni - N(2)	82.5(3)	C(4) - C(2) - C(5)	110.6(8)
Ni - N(1) - C(1)	111.3(6)	C(1) - C(6) - N(2)	116.9(9)
Ni - N(1) - C(2)	126.2(6)	C(1) - C(6) - H(61)	121.9(9)
C(1) - N(1) - C(2)	122.5(8)	N(2) - C(6) - H(61)	121.2(10)
Ni - N(2) - C(6)	111.2(7)	N(2) - C(7) - C(8)	107.1(8)
Ni - N(2) - C(7)	125.7(6)	N(2) - C(7) - C(9)	112.4(8)
C(6) - N(2) - C(7)	123.0(8)	N(2) - C(7) - C(10)	106.3(8)
N(1) - C(1) - C(6)	117.7(8)	C(8) - C(7) - C(9)	111.8(9)
N(1) - C(1) - H(11)	120.6(10)	C(8) - C(7) - C(10)	109.6(9)
C(6) - C(1) - H(11)	121.6(9)	C(9) - C(7) - C(10)	109.5(8)
Methylgruppen: 108.0 - 110.6 mit $\sigma(0.9-1.2)$			

Tab. 21: Bindungswinkel [°] in HT-[NiBr₂(dab1)].

Die Kristallstruktur von $\text{HT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ (Abb. 40) ist charakterisiert durch einen Aufbau aus zwei Doppelschichten (in $y = 0$ und $y = 1/2$) parallel der (010)-Ebene, im Gegensatz zu den Einfachschichten in $\text{TT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$. In der einen Doppelschicht sind alle monomeren Moleküle gleichsinnig leicht um die a - und c -Achse verkippt, in der anderen um die selben Beträge in entgegengesetzten Richtungen. Der kürzeste intermolekulare Abstand für Nichtwasserstoffatome beträgt $3.558 \text{ \AA}$ zwischen C(6) und C(10) eines benachbarten Moleküls. Zwischen den monomeren Einheiten treten keine Wasserstoff-Nichtwasserstoffabstände unter $2.8 \text{ \AA}$ auf, der kürzeste Wasserstoff-Wasserstoff-Abstand ist $2.422 \text{ \AA}$.

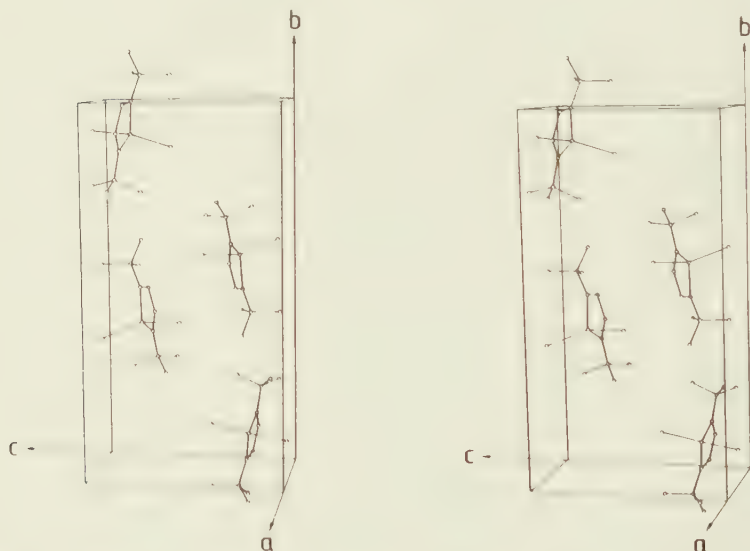


Abb. 40: Stereografische Darstellung der Kristallstruktur von $\text{HT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, ohne Wasserstoffatome.

Der Vergleich einiger ausgewählter Bindungslängen und -winkel in Tab. 22 zeigt, dass der Nickel-Brom-Abstand in $\text{HT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ und in $[\text{NiBr}_2(\text{biq})]$ um rund $0.1 \text{ \AA}$ kürzer ist als in $\text{TT}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, sicherlich als Folge der Reduktion der Koordi-

	A	B	C [101]	D [104]	E [105]
Ni - Br(1)	2.457	2.333	2.331	2.546	2.378
Ni - Br(2)	2.500	2.343	2.351	2.530	2.307
Ni - N(1)	2.042	1.996	1.991	1.987	2.033
Ni - N(2)	2.039	2.002	1.993	2.005	2.049
X(1) - Ni - X(2)	83.1	126.8	124.9	126.8	91.51
N(1) - Ni - N(2)	80.8	82.5	82.6	83.8	82.00

Tab. 22: Vergleich von Bindungslängen und Bindungswinkeln in TT-[NiBr₂(dab1)] (A) und HT-[NiBr₂(dab1)] (B) mit Verbindungen verwandter Strukturen, C = [NiBr₂(biq)], D = [NiI₂(dmp)], E = [NiCl₂(dmp)].

nationszahl am Nickelatom von fünf auf vier. Bemerkenswert ist die Konstanz des Winkels X(1)-Ni-X(2) für die pseudo-tetraedrischen Strukturen, wie auch der enge Rahmen, in dem sich die Nickel-Stickstoffabstände bei verschiedenen Liganden und Halogenatomen bewegen. In der Literatur sind mehrere Komplexe der Form [NiX₂(LL)] (X = Halogen, LL = bidentater N,N'-Ligand) bekannt. Dabei ist auffallend, dass die Chlorkomplexe, zumindest bei Raumtemperatur, alle dimere Struktureinheiten vorweisen, so z.B. in [NiCl₂(dmp)] [101], [NiCl₂(biq)] [101] und [NiCl₂(dmpz)] (dmpz = Bis-(3,5-dimethylpyrazolyl)-methan) [33]. Die von Butcher und Sinn untersuchten Iodokomplexe [NiI₂(bc)] (bc = 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin) [101] und [NiI₂(dmp)] [104] liegen beide in der monomeren Form vor. Da die gleichen Autoren bei entsprechenden Bromokomplexen beide Formen fanden, schlossen sie, dass Chlorokomplexe nur in der dimeren pseudo-trigonal-bipyramidalen Modifikation, die Iodokomplexe nur in der monomeren pseudo-tetraedrischen Modifikation existieren können, während für die Bromokomplexe beide Formen möglich sind. Allerdings sind diese Aussagen nur für die Strukturen bei Raumtemperatur gültig, da die Autoren keine Untersuchungen bei erhöhten Temperaturen durchgeführt haben.

4.3.3.3. Topotaktische und strukturelle Interpretation der Phasenumwandlung in $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$

Der Begriff Topotaxie weist auf bei Festkörperreaktionen auftretende kristallografische Beziehungen zwischen Edukt und Produkt hin. Wir verwenden hier die Definition nach Oswald und Günter [106]:

"Eine chemische Reaktion oder eine Festkörperphasenumwandlung verläuft topotaktisch, wenn ihr festes Produkt in einer oder mehreren kristallografisch gleichwertigen Orientierungen zum festen Edukt gebildet wird, und wenn sie das gesamte Volumen des Ausgangskristalls durchdringen kann."

In dieser Formulierung wurde gegenüber einer früheren Definition der gleichen Autoren [107] und derjenigen von Bonev [108] die Forderung nach Materialaustausch mit der Umgebung fallengelassen. Dadurch wird es möglich, auch Phasenumwandlungen unter dem Begriff der Topotaxie zu betrachten, während dies im Vergleich zur älteren Definition nur für echte chemische Festkörperreaktionen der Fall war.

Zur Untersuchung der Topotaxiebeziehungen zwischen Tief- und Hochtemperaturmodifikation wurde ein Einkristall von $\text{TT-}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ entlang seiner Nadelachse [010] in einer Glaskapillare auf einem Goniometerkopf montiert. Die Reflexe einer Weissenbergaufnahme (Abb. 41A) lassen sich mit der in Tab. 10 angegebenen Elementarzelle für die Tieftemperaturform der Zone (h0l) zuordnen. Anschliessend wurde die Kapillare demontiert und in einem Heiztisch auf 105 °C erwärmt, unter ständiger Beobachtung im Mikroskop. Nachdem die violette Reaktionsfront etwa die Hälfte des Kristalls durchdrungen hatte (vgl. hierzu auch die morphologischen Untersuchungen im Abschnitt 4.3.1.) wurde rasch gekühlt und der Kristall in der ursprünglichen Orientierung wieder auf das Weissenberggoniometer gebracht. Die entsprechende Aufnahme (Abb. 41B) zeigt nun neben den (h0l)-Reflexen des

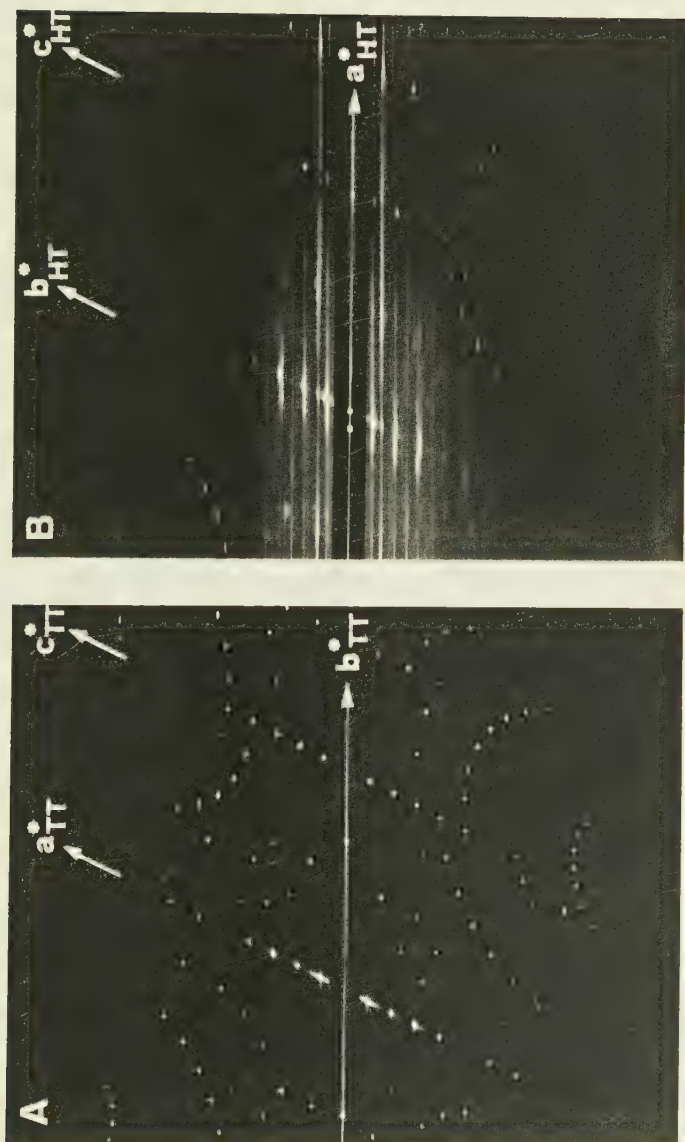
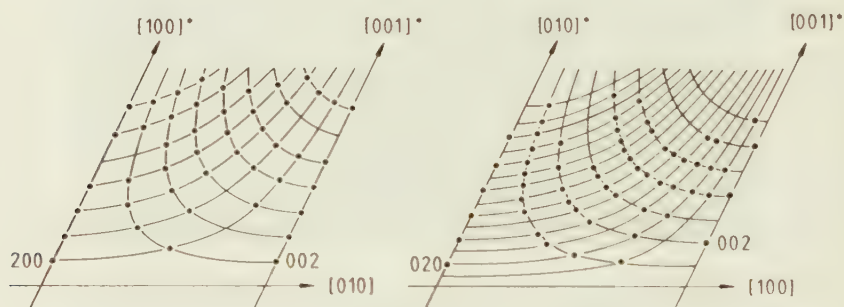


Abb. 41: Weissenberg-Röntgenaufnahmen von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ vor (A) und nach teilweiser Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation (B), Strahlung: $\text{Cu-K}\alpha$.

Edukts ein Texturdiagramm mit $(0kl)$ -Reflexen der entstandenen Hochtemperaturmodifikation. Das Auftreten der Texturreflexe für die violette Form weist darauf hin, dass die Einkristallinität beim Phasenübergang zwar verlorengeht, aber doch ein Mosaikkristall mit relativ hoher Orientierung der einzelnen Kristallite in Bezug zum Edukt entsteht. Die Breite der Texturreflexe beträgt rund 7° in ω .

Die Reaktion verläuft streng topotaktisch, indem in allen drei Raumrichtungen enge Orientierungsbeziehungen zwischen der gelben und der violetten Form bestehen, wie der Beschriftung in Abb. 42



TT-[NiBr ₂ (dab1)]	105 °C, isotherm	HT-[NiBr ₂ (dab1)]
(100)		(010)
(010)		($\bar{1}00$)
[100]	*	[010]
[010]	**	[100]
[001]		[001]

$$d_{(100)} = 20.20 \text{ \AA}$$

$$d_{(010)} = 7.16 \text{ \AA}$$

$$d_{(001)} = 20.28 \text{ \AA}$$

$$d_{(010)} = 20.36 \text{ \AA}$$

$$d_{(100)} = 7.16 \text{ \AA}$$

$$2 \cdot d_{(001)} = 21.02 \text{ \AA}$$

* mit einer Winkelverschiebung um 8.50°

** mit einer Winkelverschiebung um 1.03°

Abb. 42: Strukturelle und metrische Beziehungen zwischen TT-[NiBr₂(dab1)] und HT-[NiBr₂(dab1)].

zu entnehmen ist. Der Klarheit halber wurden in dieser Abbildung bei der Tieftemperaturmodifikation die Rasterlinien mit ungeraden Millerschen Indizes ausgelassen und bei der rechten Bildhälfte nur die Reflexe der Hochtemperaturmodifikation wiedergegeben. Die Halbierung der ursprünglichen $[001]$ -Achse lässt sich dadurch erklären, dass in der Hochtemperaturform die zentrosymmetrische Verbrückung der Dimeren nicht mehr gegeben ist und die Identitätsperiode somit auf den halben Wert sinkt. Augenfällig ist auch das Verschwinden der C-Zentrierung beim Phasenübergang, indem die entsprechende Bedingung für Nichtauslöschung der Reflexe einer allgemeinen (hkl) -Zone ($h+k=\text{gerade}$) wegfällt. Die Identität der $[010]_{TT}$ - und der $[100]_{HT}$ -Achsen und die Aufweitung des Winkels β von 90.00° auf 91.03° folgten aus Buerger-Präzessionsaufnahmen mit dem gleichen Kristall.

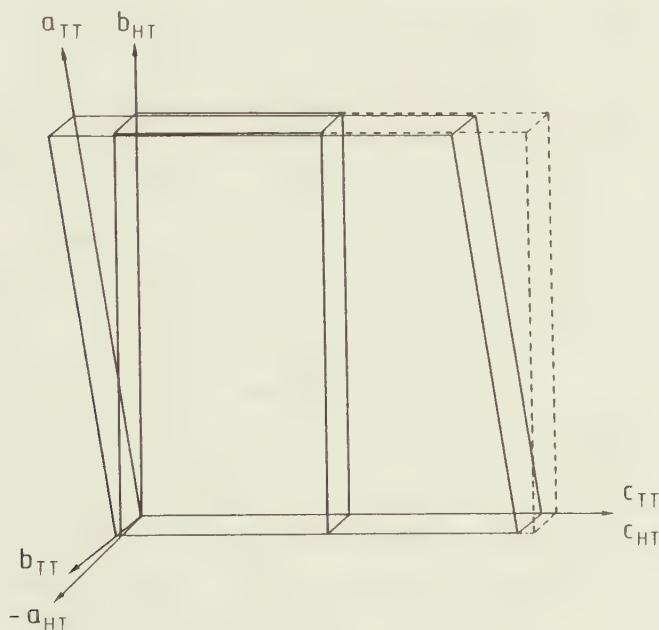


Abb. 43: Vergleich der Elementarzellen in der Tief- und Hochtemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, --- HT-Zelle verdoppelt.

Die beiden Elementarzellen sind sich in Abb. 43 gegenübergestellt. Dabei wird deutlich, dass die Tieftemperaturzelle beim Phasenübergang durch eine Scherung in die Hochtemperaturzelle übergeführt wird, wenn letztere in c-Richtung in ihrer doppelten Länge betrachtet wird. Die Volumenvergrößerung beträgt 3.3% und ist damit in guter Übereinstimmung mit der experimentell gefundenen Verminderung der Dichte um 3.6%.

Durch die genaue Kenntnis der Strukturen von Tief- und Hochtemperaturmodifikation wird es nun möglich, den strukturellen Reaktionsmechanismus der Phasenumwandlung abzuleiten. Die Reaktion lässt sich in zwei Schritte gliedern:

1. Bindungsbruch
2. Molekülverschiebung .

In der ersten, wie am Schluss dieses Abschnitts gezeigt werden wird, geschwindigkeitsbestimmenden Stufe erfolgt das Lösen einer Nickel-Brom-Bindung. Während die spektroskopischen Daten (Ziff. 4.3.4.) nur den Übergang von trigonal-bipyramidaler Fünffachkoordination zu tetraedrischer Vierfachkoordination um das Nickelatom anzeigen, folgt aus den Strukturdaten zwanglos, dass die längere verbrückende Bindung Ni-Br(2)' gebrochen werden muss.

In einem zweiten Schritt entfernen sich die nun entstandenen Monomere voneinander. Diese Atomverschiebung ist ein in mehrere Teilschritte zerlegbarer Vorgang. Dabei vermochte die grafische Darstellung der Strukturen allein den komplexen Verschiebungsmechanismus nur unvollkommen oder gar irreführend aufzuklären. Erst der Bau von räumlichen Modellen führte zu einer befriedigenden Lösung, die in Abb. 44 skizziert ist. Im oberen Teil der Figur sind die Bindungsbrüche (II) und Bewegungen der Dimeren dargestellt, der untere Teil zeigt die Hochtemperaturform, wobei die korrespondierenden Monomere durch gestrichelte Linien gekennzeichnet sind.

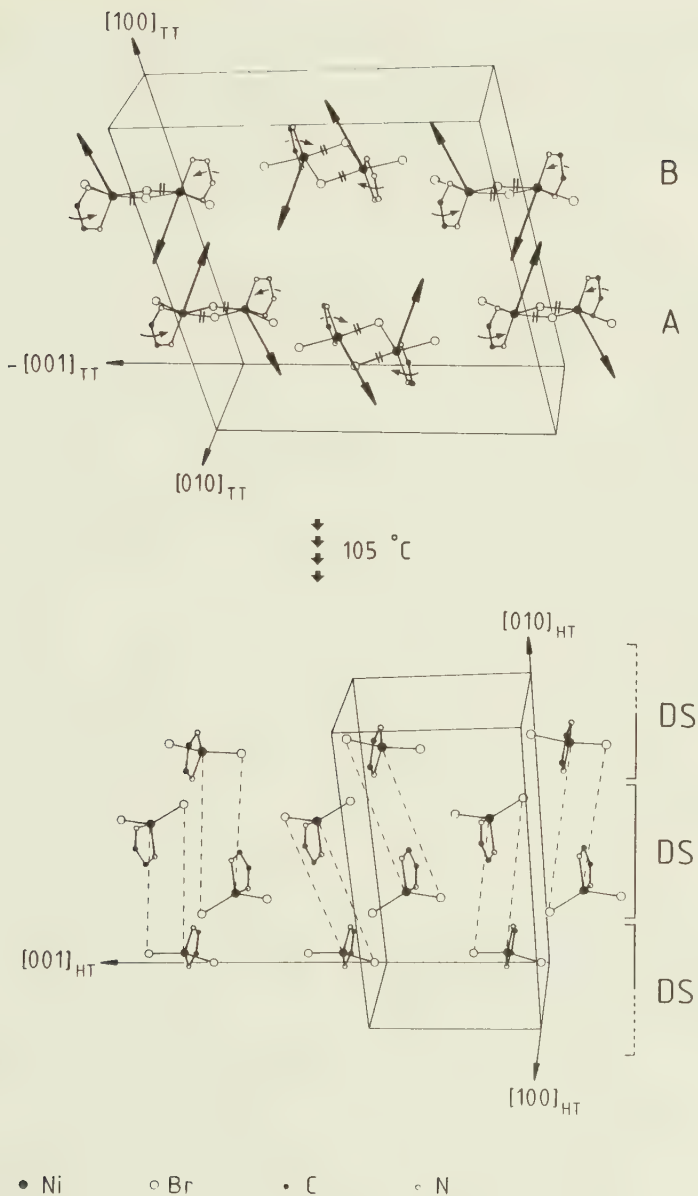


Abb. 44: Struktureller Reaktionsmechanismus der Phasenumwandlung von TT-[NiBr₂(dab1)] zu HT-[NiBr₂(dab1)] (tert-Butylgruppen und Wasserstoffatome weggelassen).

Die Hauptbewegung nach dem Bindungsbruch besteht in einer Translation der monomeren Einheiten entlang $[100]_{TT}$. Dabei kommen die von einem Dimeren stammenden Monomere abwechselnd und um gleiche Beträge über und unter die ursprünglichen Molekülschichten parallel (100) zu liegen. Zusätzliche, betragsmässig aber wesentlich kleinere translatorische Beiträge in Richtung $[001]_{TT}$ für die Schicht A, bez. $[00\bar{1}]_{TT}$ für die Schicht B, sowie abwechselndes Verschieben der Dimeren innerhalb der Zickzackketten in positiver und negativer $[010]_{TT}$ -Richtung sorgen dafür, dass sich die aus verschiedenen Schichten aufeinander zubewegenden Moleküle nicht zu nahe kommen. Die Kombination dieser Translationen ist in Abb. 44 durch die fetten Pfeile symbolisiert. Die Ebenen der dab-Kerne drehen sich um eine Achse durch ihre zugehörigen Nickelatome und parallel $[010]_{HT}$ so, dass sie alle in erster Näherung parallel der $(001)_{HT}$ -Ebene ausgerichtet werden. Bei dieser Relativbewegung, die nur die dab-Liganden, nicht aber die Bromatome betrifft, ist eine Rotation um etwa $\pm 45^\circ$ notwendig (dünne Pfeile). Eine weitere Drehung, die in der Abbildung nicht wiedergegeben ist, verkippt die Moleküle um Achsen parallel $[001]_{HT}$ wechselseitig leicht gegeneinander. Alle beschriebenen Translationen und Rotationen laufen nicht nacheinander, sondern simultan und kooperativ über die gesamte Reaktionszone ab.

Beim Phasenübergang wächst der Nickel-Nickel-Abstand zweier korrespondierender Monomere, der in der dimeren Form $3.801 \text{ \AA}$ beträgt, auf $9.893 \text{ \AA}$ an. Mit der vereinfachenden Annahme, dass sich die Nickelatome im Zentrum der Moleküle befinden, lässt sich die Verschiebung einer monomeren Einheit damit zu etwa $3.0 \text{ \AA}$ abschätzen.

Die Hauptverschiebung entlang $[100]_{TT}$ führt zum bereits erwähnten Wechsel von Einfachschichten (A,B in Abb. 44) zu Doppelschichten (DS in Abb. 44). Letztere werden je zur Hälfte aus Monomeren gebildet, die zuvor Schicht A und B angehörten. Die Hochtemperaturmodifikation hat somit bei nur geringer Verminderung der Dichte eine gleichmässigerere räumliche Verteilung der Atome, vor allem in Bezug auf die $[100]_{TT}$ -Richtung.

Bei allen DSC-Kurven wird nach dem Peakmaximum eine Schulter beobachtet (Abb. 22), die bei Pulvern wesentlich ausgeprägter ist als bei Einkristallen. Eine mögliche Interpretation dieser Tatsache könnte sein, dass im Bereich der Schulter das Gitter nach erfolgtem Bindungsbruch und dem Ablauf eines Hauptteils der Atomverschiebung noch eine Relaxationsphase durchläuft, in der die Atome ihre endgültigen Positionen einnehmen. Die Annahme einer zeitlichen Trennung des Bindungsbruchs und der Verschiebungsphase als Ursache für das Auftreten dieser Schulter ist hingegen aufgrund der morphologischen Beobachtungen an Einkristallen (Abb. 24) unwahrscheinlich.

Aus dem Vergleich der beiden Strukturen wird deutlich, dass der Farbumschlag von gelb nach violett auf die Senkung der Koordinationszahl am Nickelatom von fünf auf vier zurückzuführen ist. Das Lösen einer Nickel-Brom-Bindung stellt einen wichtigen Schritt der Reaktion dar. Die in der Gasphase spektroskopisch bestimmte Stärke einer solchen Bindung beträgt (360 ± 13) kJ/Mol [109]. Vergleicht man diesen Wert mit der für Einkristalle ermittelten Aktivierungsenergie der Phasenumwandlung von (370 ± 30) kJ/Mol, stellt man eine Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen fest. Das Brechen einer Nickel-Brom-Bindung wird daher zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion, da ja die Aktivierungsenergie in direktem Zusammenhang mit diesem steht.

Auf die unterschiedlichen kinetisch-mechanistischen Parameter zwischen Pulvern und Einkristallen wird im Kap. 5 näher eingegangen. Gerade aber die Existenz solcher Unterschiede zeigt wiederum, wie wichtig es ist, die rechnerisch gefundene Kinetik durch methodisch unabhängige Untersuchungen zu stützen und ihr damit eine physikalisch sinnvolle Bedeutung zu geben. Nur unter Zuhilfenahme von zwei Strukturbestimmungen konnte im vorliegenden Fall die Aktivierungsenergie eindeutig auf einen Bindungsbruch zurückgeführt werden.

4.3.4. Reflexionsspektren

Nachdem die Molekülstrukturen der gelben und der violetten Form von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ aufgeklärt waren, wurden von beiden Modifikationen Elektronenspektren in Reflexion im Bereich 350 - 1200 nm aufgenommen (Abb. 45). Diese Spektren sollten hauptsächlich dazu dienen, durch Vergleich mit Spektren weiterer Verbindungen die unter Ziff. 4.3.3. gewonnen Strukturdaten auf diese Komplexe zu übertragen. Auf eine eingehende Interpretation wird verzichtet, da für die vorliegende Arbeit die Möglichkeit zur Differenzierung zwischen trigonal-bipyramidalen und tetraedrischer Koordination um das Nickelatom den Ansprüchen genügt.

Die drei Banden der Tieftemperaturmodifikation bei 440, 740 und 960 nm (22.7, 13.5 und 10.4 kK) sind vergleichbar mit dem nur im sichtbaren Bereich aufgenommenen Spektrum von $[\text{NiCl}_2(\text{dmp})]$ [105], das bezüglich des Zentralatoms isostrukturell zu $\text{TT-}[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$

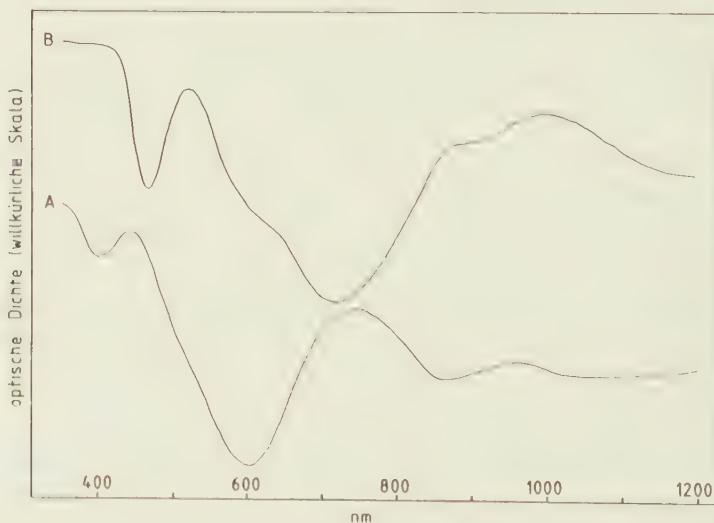


Abb. 45: Elektronenspektren (in Reflexion gemessen) von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, A: Tieftemperaturmodifikation, B: Hochtemperaturmodifikation.

ist und Banden bei 430 und 725 nm (23.2 und 13.8 kK) aufweist. Eine ähnliche Verschiebung der Banden gegen kürzere Wellenlängen hat Wittmann beim Uebergang von Iod zu Brom in tetraedrischen Komplexen $[\text{NiX}_2(\text{picolin})]$ ($\text{X}=\text{I}, \text{Br}$) festgestellt [110]. Die Verbindungen $[\text{NiBr}_2(\text{picolin})]$ und HT- $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ besitzen das gleiche chromophore System, was in der Tat auch zu identischen Reflexionsspektren führt.

Durch die Kenntnis der Spektren in Abb. 45 mit ihren zugehörigen Chromophoren und der Strukturdaten der Hoch- und Tieftemperaturform von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ wird es möglich, in noch zu untersuchenden $[\text{NiX}_2(\text{dab})]$ -Komplexen die Koordination geometrie mittels der Elektronenspektren durch einen einfachen Vergleich zu bestimmen.

4.4. Komplexe ohne Phasenumwandlung

Die Verbindung $[\text{NiBr}_2(\text{dab9})]$ liegt bereits bei Raumtemperatur in violetter Form vor. Ihr Reflexionsspektrum deckt sich mit Kurve B in Abb. 45 und ist charakteristisch für eine tetraedrische Nickelkoordination. Ein Phasenübergang wie bei $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ kann somit bei diesem Komplex nicht erwartet werden. Dies wird durch eine kontinuierliche Heiz-Röntgenaufnahme (Abb. 46) bestätigt.

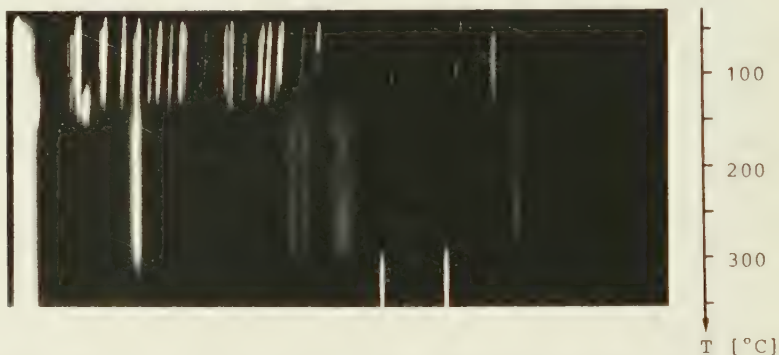


Abb. 46: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme von $[\text{NiBr}_2(\text{dab9})]$, Heizrate: $0.46^\circ/\text{min}$, Atmosphäre: N_2 statisch, Strahlung: Cu-K_α .

Die violette Phase ist bis 150°C stabil, anschliessend beginnt die Zersetzung zum Nickelbromid. Wiederum treten im Bereich von 110 bis 160°C Reflexe der auch bei $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ nicht näher identifizierten Phase auf. Das bei der Zersetzung entstehende Nickelbromid ist nicht identisch mit demjenigen aus $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$. Die entsprechenden Reflexe sind hier gegenüber Abb. 21 diffus und lassen sich alle mit der Zelle aus der JCPDS-Kartei [93] indizieren. Inwieweit die fehlende Phasenumwandlung oder sterische Faktoren des Stickstoffsubstituenten am Liganden für diese unterschiedliche Nickelbromid-Bildung verantwortlich zu machen sind, konnte nicht abgeklärt werden. Immerhin ist der sterische Einfluss des 2,4-Dimethylpentylrestes so gross, dass er die Bildung der gelben dimeren Modifikation verhindert (vgl. auch Abb. 33). Der

unterschiedliche Zersetzungsmechanismus drückt sich auch dadurch aus, dass der für die Abspaltung des dab9 -Liganden berechnete Gewichtsverlust von 53.6% mit dem thermogravimetrisch gemessenen Gewichtsverlust von 53.5% übereinstimmt, wogegen bei $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ beträchtliche Differenzen auftraten.

Der Komplex $[\text{NiBr}_2(\text{dab9})]$ zeigt wegen seiner bereits bei Raumtemperatur vorliegenden tetraedrischen Nickelkoordination und monomeren Einheiten keine Farbänderung beim Aufheizen. Daneben existiert aber eine ganze Reihe von Verbindungen (Nr. 5-9 und 10 in Tab. 5), bei denen aufgrund ihrer Farbe bei Raumtemperatur ein Phasenübergang analog $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ erwartet werden könnte. Ihre Reflexionsspektren sind denn auch vergleichbar mit Kurve A in Abb. 45, was auf eine trigonal-bipyramidale Symmetrie um das Nickelatom hinweist. Bei allen diesen Verbindungen werden jedoch im Heiẗtischmikroskop und in DSC-Messungen keine Hinweise auf eine Phasenumwandlung im festen Zustand gefunden.

4.5. $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$

Eine kontinuierliche Heiz-Röntgenaufnahme von $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$ (Abb. 47) zeigt eine dem Komplex $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ vergleichbare Abfolge der Phasen. Die irreversible Phasenumwandlung von der gelben zur violetten Form erfolgt im Röntgenexperiment bei 120 °C. Die Reflexionsspektren der beiden Modifikationen sind identisch mit den entsprechenden Spektren von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ und weisen damit auf einen Uebergang von trigonal-bipyramidaler zu tetraedrischer Geometrie des Nickels hin. Die nach dieser Umwandlung entstehende Phase ist deutlich von der Zersetzungsreaktion zum Nickelbromid abgetrennt, von dem erst ab 250 °C Reflexe erscheinen. Unter Zuhilfenahme einer TG-Kurve (Abb. 48) gelingt eine Identifikation dieser bisher unbekannten Phase.

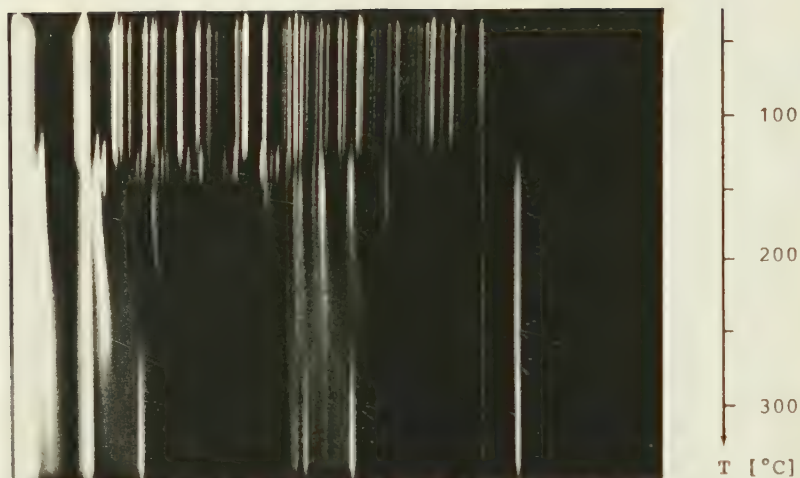


Abb. 47: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme von $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$, Heizrate: $0.26^\circ/\text{min}$, Atmosphäre: N_2 statisch, Strahlung: Cu-K_α .

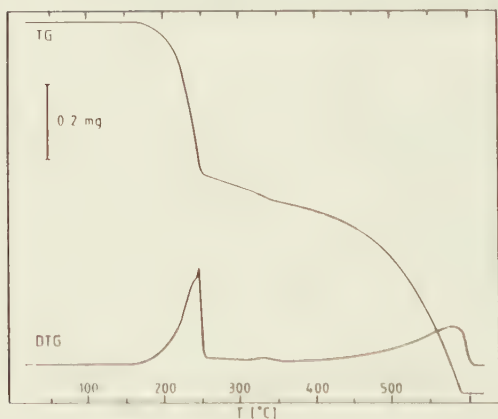


Abb. 48:

TG- und DTG-Kurven der thermischen Zersetzung von $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$, Probenmenge: 1.186 mg, Heizrate: $10^\circ/\text{min}$, Atmosphäre: Luft statisch.

Die erste Stufe ist mit einem Gewichtsverlust von 33.3% verbunden. Der berechnete Gewichtsverlust von 33.0% für die Abspaltung des Alkylrestes (2-methylbutinyl(3)) an den Stickstoffatomen steht damit in guter Übereinstimmung. In der nachfolgenden langen Stufe erfolgt die Abspaltung des verbleibenden Ligandenteils und die Umwandlung von Nickelbromid in Nickeloxid, was auch durch die beob-

achtete gesamte Gewichtsabnahme von 81.8%, verglichen mit den berechneten 81.6%, bestätigt wird.

Der Kristallinitätsgrad hat einen enormen Einfluss auf die Form von DSC-Kurven bei der Phasenumwandlung. Das Diagramm durch Mörsern hergestellter Proben (Abb. 49, Kurve A) ist stetig. Aus der Peakfläche berechnet sich die endotherme Umwandlungsenthalpie zu 12.8 kJ/Mol, die extrapolierte Anfangstemperatur beträgt 154.1°C. Werden dagegen aus der Umkristallisation gewonnene Kristallite mit einer Korngrösse von etwa 0.1 bis 0.2 mm in Konglomeraten von bis zu 2 mm verwendet, erhält man sehr unruhige Kurven mit zahlreichen relativen Maxima (Kurve B). Offenbar findet die Umwandlung in den einzelnen Kristalliten oder Kristallkonglomeraten unabhängig vom restlichen Material statt, was zu den einzelnen Spitzen führt. Die beschränkte Datensammlungsfrequenz des Auswertungssystems (vgl. Abschnitt 3.2.2.) lässt keine exakte Auflösung solcher Kurven zu, sodass bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie Streuungen von rund 20% um den für das Pulver ermittelten Wert auftreten. Interessanterweise wird die extrapolierte Anfangstemperatur beim stärker kristallinen Material im Gegensatz zu $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ gegen höhere Temperaturen verschoben.

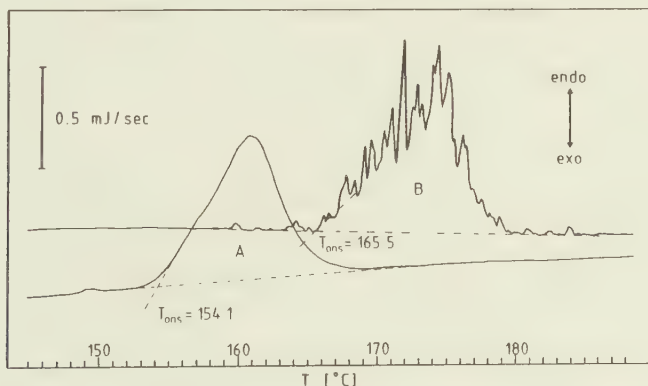


Abb. 49: DSC-Kurven der Phasenumwandlung in $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$, Heizrate: 5°/min, Atmosphäre: N_2 strömend, Proben: A, Pulver (gemörsert), 2.025 mg; B, Kristallite (0.1-0.2mm), 2.102 mg.

Die kinetisch-mechanistische Auswertung bei den pulverförmigen Proben wurde auf die gleiche Weise wie bei $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ durchgeführt. Eine Bestimmung von kinetischen Parametern aus den unruhigen Kristallitkurven erwies sich als nicht sinnvoll.

Nach der Coats-Redfern-Methode resultieren für die Pulverprobe folgende kinetische Daten:

Aktivierungsenergie	$(312 \pm 30) \text{ kJ/Mol}$
Reaktionsordnung	1.0 ± 0.1
$\log_{10}(A)$	41.8 ± 4.2

Die mechanistische Auswertung ergibt wiederum die beste Linearität mit der Mampel-Gleichung N1, die einem Reaktionsmechanismus von einem gebildeten Keim pro Teilchen entspricht. Dieses Geschwindigkeitsgesetz deckt sich mit den lichtmikroskopischen Beobachtungen, nach denen die einzelnen Pulverpartikel unabhängig von der Umgebung ihre Farbe ändern.

4.6. [NiBr₂(dab3)]

Dieser Komplex sei hier der Vollständigkeit halber aufgeführt, da er zur Reihe der Verbindungen gehört, die bei Raumtemperatur gelb sind und beim Erwärmen eine optisch sichtbare Farbänderung nach violett zeigen. DSC-Kurven besitzen im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Phasenumwandlungen zwei breite Peaks im Bereich von 65 bis 135 °C, mit einer extrapolierten Anfangstemperatur von 68 °C (Abb. 50). Da die beiden Peaks nicht aufgelöst sind und eine TG-Kurve in diesem Bereich keine Gewichtsänderungen aufweist, müssen beide dem Phasenübergang zugeordnet werden. Bereits die Schulter bei den Messungen an [NiBr₂(dab1)] deutete an, dass die gesamte Reaktion möglicherweise nicht in einer einzigen glatten Stufe abläuft, sondern in mindestens zwei Teilprozesse zerlegt werden kann.

Infolge der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von [NiBr₂(dab3)] liessen sich die Probemengen für die quantitativen DSC-Messungen nicht exakt abwägen. Mit grob bestimmten Probengewichten und der gesamten Kurvenfläche ergibt sich eine endotherme Umwandlungsenthalpie von etwa 8 kJ/Mol. Auf eine kinetisch-mechanistische Auswertung wurde verzichtet, weil aufgrund des Doppelpeaks zu grosse Unsicherheiten zu erwarten gewesen wären.

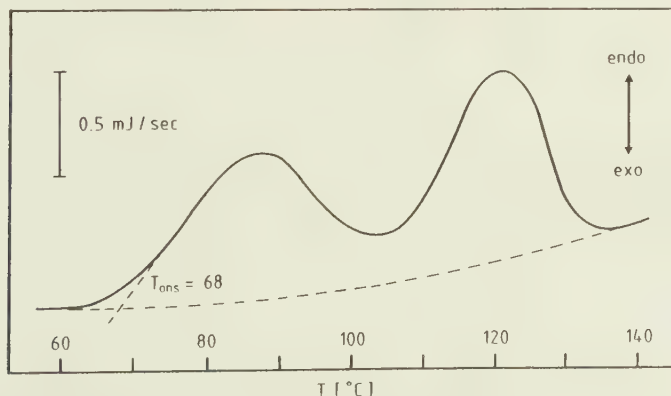


Abb. 50: DSC-Kurve der Phasenumwandlung in [NiBr₂(dab3)], Heizrate: 5°/min, Probengewicht: ca. 5 mg, Atmosphäre: N₂.

4.7. [NiBr₂(dab4)]

Im Heiztischmikroskop wird bei Pulverproben von [NiBr₂(dab4)] eine Farbänderung von gelb nach violett bei 110 °C beobachtet. Beim weiteren Erhitzen schmilzt der Komplex kurze Zeit später bei 135 °C, wobei er sich gleichzeitig zu zersetzen beginnt. Gelb-braune Einkristalle zeigen bei der morphologischen Untersuchung keine Phasenumwandlung im festen Zustand, sondern gehen ab 130 °C in eine Schmelze über, wobei gleichzeitig ein Farbwechsel nach violett eintritt. Diese Befunde werden durch die Messung der Enthalpieänderungen im DSC Bestätigt (Abb. 51). Die Phasenumwandlung verläuft in der pulverförmigen Probe (Kurve A) auch hier zweistufig, die beiden Peaks sind nicht vollständig aufgelöst. Die endotherme Umwandlungsenthalpie von 6.8 kJ/Mol wurde aus der gesamten Peakfläche berechnet. Beim Einkristall ist bis zum Schmelzpunkt mit einer extrapolierten

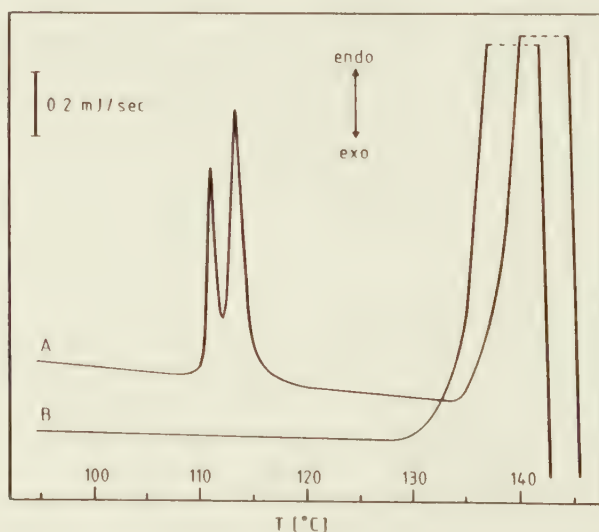


Abb. 51: DSC-Kurven von [NiBr₂(dab4)], Heizrate: 5°/min, Atmosphäre: N₂ strömend, A: 1.866 mg Pulver, zermörsert, B: Einkristall 1.666 mg.

Anfangstemperatur von 131 °C keine Wärmetönung festzustellen. Bemerkenswert ist dabei, dass sich die Schmelzpunkte des violetten Pulvers und der gelb-braunen Einkristalle nicht wesentlich unterscheiden.

Durch vorsichtiges Erhitzen auf 120 °C konnte vom Pulver eine violette Probe für spektrofotometrische Messungen gewonnen werden. Die Reflexionsspektren der Tief- und Hochtemperaturmodifikation decken sich mit den diesbezüglichen Kurven von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, sodass für $[\text{NiBr}_2(\text{dab4})]$ die entsprechend gleichen Koordinationsgeometrien anzunehmen sind.

Die Umwandlungstemperatur wird offenbar durch einen hohen Kristallinitätsgrad um mehr als 20 °C nach oben verschoben, denn nur so lässt sich erklären, warum der bei Pulvern im Festkörper beobachtete Uebergang von trigonal-bipyramidalen zu tetraedrischer Koordination des Nickels bei Einkristallen erst in der Schmelze vollzogen wird. Ein ähnliches Phänomen wurde bereits bei der Verbindung $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$ festgestellt, wo die Kristallprobe eine um 11 °C höhere Umwandlungstemperatur besitzt als das Pulver. Aus diesen beiden Fällen eine allgemeine Tendenz abzuleiten wäre jedoch verfehlt, denn beim Komplex $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ erfolgt der Phasenübergang bei Einkristallen um wenige Celsiusgrade tiefer als in Pulvern.

Die Gesamtfläche des Doppelpeaks (Kurve A in Abb. 51) ist konstant, dagegen variiert bei mehreren Messungen die Gewichtung der Einzelpeaks. In Extremfällen wurde gar nur ein einzelner Peak registriert. Dies führte bei der Ermittlung kinetisch-mechanistischer Parameter zu nicht tolerierbaren Streuungen. Weil darüber hinaus in Einkristallen keine Festkörperumwandlung vorliegt, wird hier auf die kinetische Auswertung verzichtet.

4.8. [NiCl₂(dab1)]

Ein grosser Teil der [NiBr₂(dab)]-Komplexe zeigt keine Phasenumwandlung im festen Zustand. Um den Kreis der Verbindungen mit Phasenübergang zu erweitern, wurde daher versucht, die Brom- durch Chloratome zu ersetzen. Der Komplex [NiCl₂(dab1)] weist in der Tat eine Phasenumwandlung auf, bei dem die Farbe der Substanz von gelb nach violett wechselt. Die Reflexionsspektren der beiden Modifikationen (Abb. 52) sind denjenigen der Brom-Analoga (Abb. 45) verwandt.

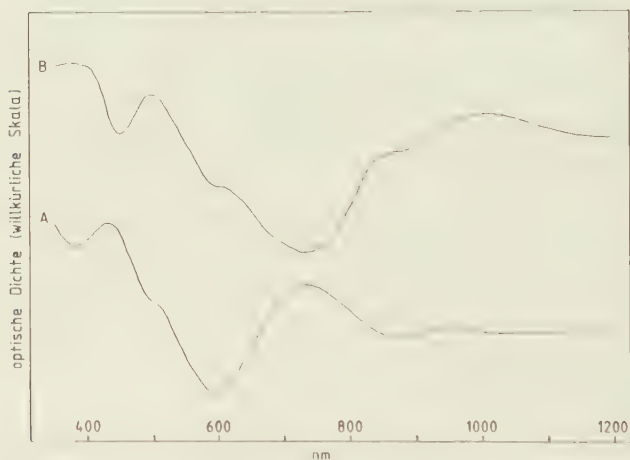


Abb. 52: Elektronenspektren (in Reflexion gemessen) von [NiCl₂(dab1)], A: Tief-, B: Hochtemperaturmodifikation.

Die Banden der Chlorverbindung sind alle leicht gegen kürzere Wellenlängen verschoben. Neu hinzu kommt lediglich eine Schulter bei 510 nm, die auch in [NiCl₂(dmp)] [105] auftritt, einer Substanz mit dem gleichen Chromophor. Aufgrund der Vergleichsspektren und ihrer zugehörigen Kristallstrukturen kann für die Tief-temperaturmodifikation von [NiCl₂(dab1)] eine trigonal-bipyramidale Nickelkoordination mit dimeren, über Chloratome verknüpften

Molekülen angenommen werden. Beim Phasenübergang erfolgt die Separierung in monomere Einheiten unter Lösung einer verbrückenden Nickel-Chlor-Bindung, was zu einer tetraedrischen Nickelkoordination führt.

Eine Heiz-Röntgenaufnahme zeigt die Phasenumwandlung bei 120 °C (Abb. 53). Die Zersetzung zum Nickelchlorid erfolgt zweistufig, wobei in einem ersten Schritt ab 140 °C eine Phase mit scharfen Reflexen auftritt, während die nachfolgenden Nickelchloridreflexe ab 170 °C diffus sind. Schliesslich wird in einer letzten Stufe ab 290 °C Nickeloxid gebildet.

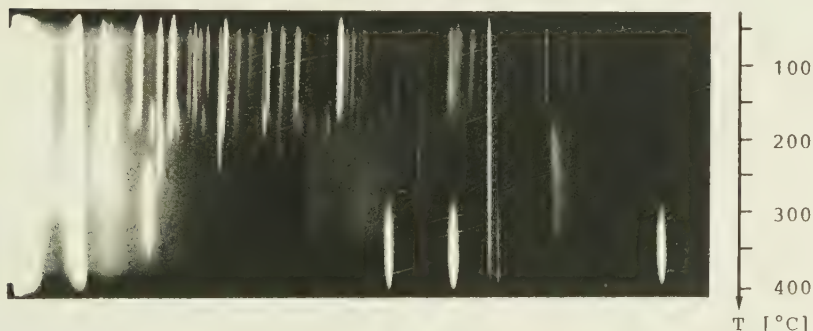


Abb. 53: Kontinuierliche Pulverröntgenaufnahme von $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$, Heizrate: $0.26^\circ/\text{min}$, Atmosphäre: N_2 statisch, Strahlung: Cu-K_α .

Anhand der kombinierten thermoanalytisch-massenspektrometrischen Messung in Abb. 54 konnte die Zersetzungsphase eindeutig aufgeklärt werden. Der Gewichtsverlust der beiden ersten Stufen zusammen beträgt 55.3% (56.5%, in Klammern die berechneten Werte) und lässt sich mit dem Verlust des dab1-Liganden interpretieren. Es muss angenommen werden, dass in der ersten Stufe der tert-Butylrest aus dem Liganden abgespalten wird. Die beobachtete Gewichtsabnahme liegt mit 44.7% (38.4%) zwar deutlich über dem berechneten Wert, doch sinkt die Intensität des massenspektrometrischen Signals ($m/e = 57$) sehr stark ab nach dieser Stufe, was beweist, dass die tert-Butylgruppe im ersten Schritt vollständig

eliminiert worden ist. Die zweite Stufe entspricht demnach der Abspaltung des verbleibenden Ligandenteils, unter Bildung von Nickelchlorid. Der DTA-Kurve ist zu entnehmen, dass die Ligandzersetzung und -abspaltung im Gegensatz zur Verbindung $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ hier exotherm verläuft. In einer dritten Stufe geht das Nickelchlorid in Nickeloxid über, wie der Gewichtsverlust von insgesamt 74.4% (74.9%) beweist.

Während alle Phasenumwandlungen in den Brom-Komplexen irreversibel sind, tritt bei $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ eine Reversibilität auf. Beim Abkühlen unter 40 °C wird im Mikroskop das Wiedererscheinen der gelben Farbe beobachtet. Abb. 55 zeigt jedoch, dass die Umwand-

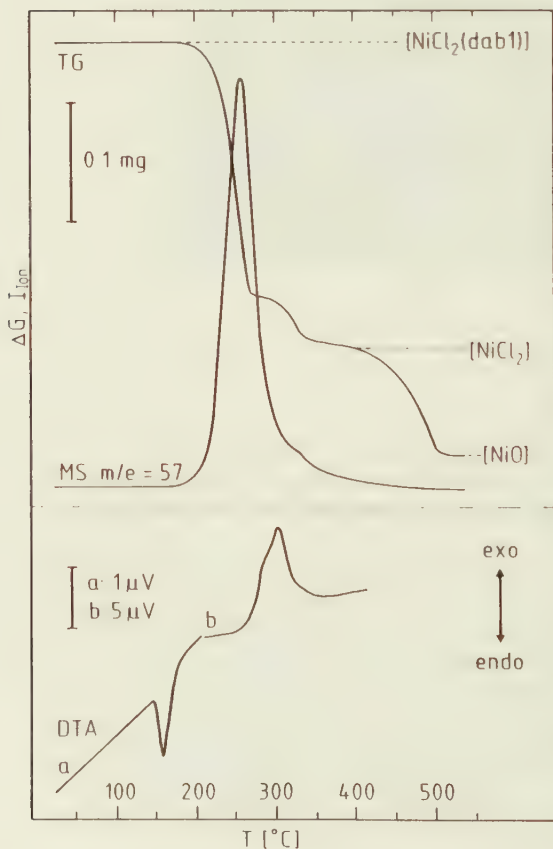


Abb. 54:

Kombinierte thermoanalytische und massenspektrometrische Messungen an $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$.

Heizrate: 10 °/min,

TG, DTA, MS:

Einkristall, 0.468 mg,

Atmosphäre: Luft,

Druck im MS-Rezipienten: $1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

DTA:

mehrere Kristalle,

7.247 mg,

Atmosphäre: N_2 .

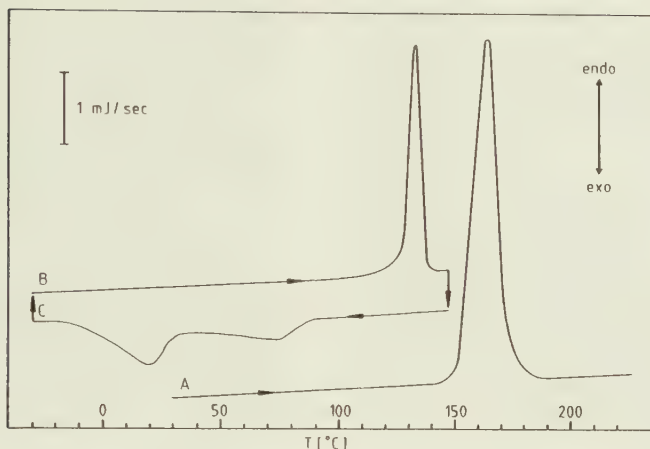


Abb. 55: DSC-Uebersicht von $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$, Probe: 14.88 mg, Pulver, Heiz- und Kühlraten: $5^\circ/\text{min}$, Atmosphäre: N_2 strömend, A: erste Aufheizkurve, B: zweite und folgende Aufheizkurven, C: Kühlkurven.

lungsenthalpie beim ersten Aufheizen der Substanz wesentlich grösser ist als bei den nachfolgenden Heizkurven. Wenn der Phasenübergang zum ersten Mal vollzogen ist, sind alle nachfolgenden Kühl/Heiz-Zyklen identisch und lassen sich beliebig oft wiederholen. Folgende Wärmetönungen und extrapolierte Anfangstemperaturen wurden aus den DSC-Kurven in Abb. 55 ermittelt:

	ΔH	T_{Ons}
erste Aufheizkurve	12.9 kJ/Mol	148 °C
folgende Aufheizkurven	4.3 kJ/Mol	128 °C
Abkühlkurven	3.9 kJ/Mol	90 °C .

Während die Phasenumwandlung beim Aufheizen in einer Stufe und in einem engen Temperaturintervall abläuft, zieht sie sich bei der Rückreaktion über einen Bereich von rund 100 °C hin und ist zudem zweistufig. Die angegebene Umwandlungsenthalpie von 3.9 kJ/Mol für die Rückreaktion wurde aus der gesamten Fläche unter

der Kurve zwischen 90 und -20°C berechnet. Das Auftreten dieser zwei Peaks kann hier, im Gegensatz zur Hinreaktion bei der Verbindung $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, mit getrennten Phasen der Translation und der Bindungsbildung interpretiert werden. Beim Abkühlen wird der Farbumschlag von violett nach gelb erst bei Temperaturen unter 40°C optisch festgestellt. Dies kann als Hinweis dafür gewertet werden, dass der Uebergang von tetraedrischer zu trigonal-bipyramidaler Symmetrie des Nickelpolyeders, also die Bindungsbildung, erst in der zweiten Stufe erfolgt.

Ein Röntgen-Pulverdiagramm, nach dem zehnten Zyklus aufgenommen, ist identisch mit dem Diagramm einer Probe, die keinerlei thermischer Behandlung unterzogen wurde. Es ist deshalb schwierig zu verstehen, weshalb die Wärmetönung der ersten Aufheizkurve dreimal grösser ist als bei den nachfolgenden Zyklen. Die Phasenumwandlung in Einkristallen ist mit der Bildung von zahlreichen Rissen verbunden, was durch die rasterelektronischen Aufnahmen in Abb. 56 belegt wird. Bei den abgebildeten Kristallen handelt es sich um Zwillinge. Die Zwillingsgrenze verläuft entlang der Kante in der Mitte der Kristalle, wo nach der Phasenumwandlung ein ausgeprägter gerader Riss entstanden ist. Die weiteren Risse sind dagegen nicht linear und stehen, im Gegensatz zur Rissbildung bei $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, in keiner bevorzugten Orientierung zu den Kristallachsen. Dies führt zu einer grossen Mosaizität des Produkts, sodass röntgenografisch auch keine Pseudo-Einkristallaufnahmen mehr möglich sind.

Diese makroskopische Rissbildung kann nicht für die erhöhte Umwandlungsenthalpie beim ersten Aufheizen verantwortlich gemacht werden, da die entsprechenden Wärmetönungen in Einkristallen und Pulvern gleich gross sind (vgl. auch Abb. 57). Weil die Kristallstruktur gemäss den Röntgen-Pulverdiagrammen keine Veränderungen erfährt, wird vermutet, dass die Bildung von Mosaikkristallen auch in den Pulverkristalliten zum Tragen kommt und für die zusätzliche endotherme Reaktionsenthalpie beim ersten Durchlaufen des Phasenübergangs verantwortlich zu machen ist.

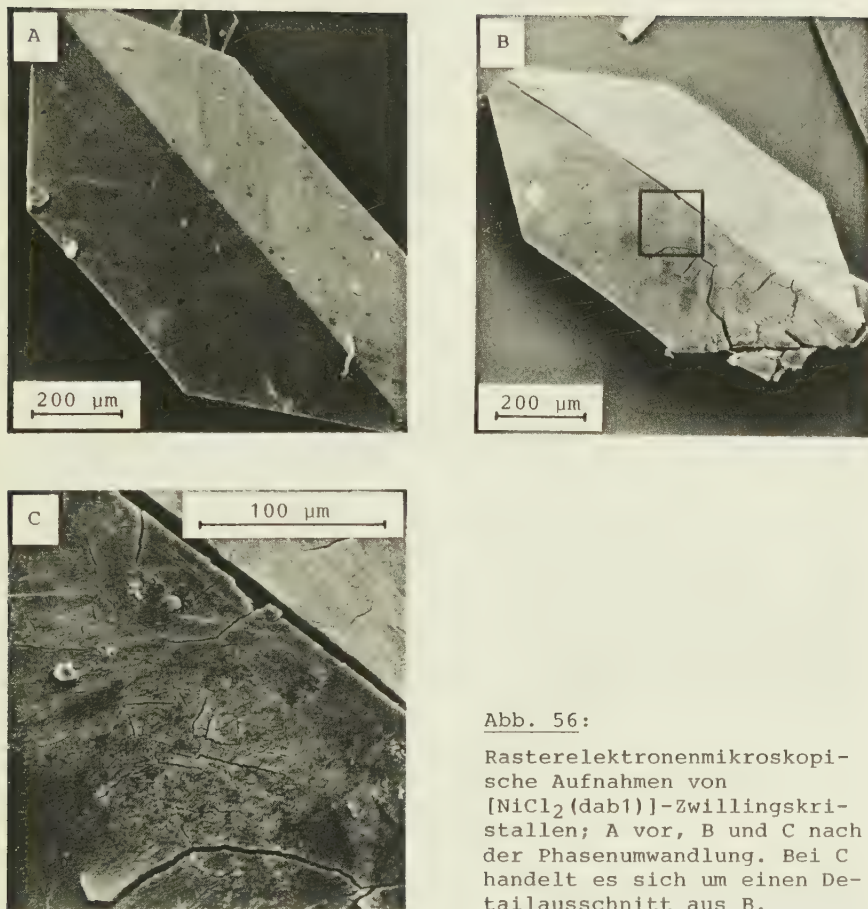


Abb. 56:

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ -Zwillingskristallen; A vor, B und C nach der Phasenumwandlung. Bei C handelt es sich um einen Detailausschnitt aus B.

Analog Abschnitt 4.3.2. wurde versucht, anhand von DSC-Kurven (Abb. 57) und deren Auswertung Einblicke in die Kinetik und Mechanistik der Phasenumwandlung in $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ zu gewinnen. Wie aus Abb. 57 ersichtlich ist, weisen Pulver- und Einkristallproben stark unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten auf, was eine getrennte Behandlung bei der Ermittlung kinetisch-mechanistischer Parameter notwendig macht, wie dies auch schon beim Komplex $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ der Fall war.

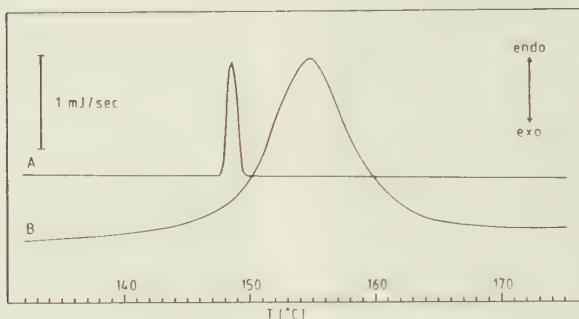


Abb. 57: DSC-Kurven der Phasenumwandlung in $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$; Heizrate: $5^\circ/\text{min}$, Atmosphäre: N_2 strömend, Proben: A, Einkristall, 0.328 mg, B: Pulver, 4.398 mg.

Die extrapolierte Anfangstemperatur ist bei beiden Probentypen gleich. Die breitere Peakform beim Pulver ist nicht auf die größere Substanzmenge als beim Einkristall zurückzuführen, sondern ist unabhängig vom Probengewicht, wie mehrere Messungen mit unterschiedlichen Einwaagen zeigten. Dagegen wurde bei Einkristallen eine grosse Variation in der Peakbreite festgestellt, die von sehr schnellen Reaktionsabläufen, wie Kurve A in Abb. 57, bis zu ähnlichen Peakbreiten wie beim Pulver reichten.

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten werden auch durch die Abb. 58 und 59 illustriert. Der Kristall in Abb. 58 zeigt eine relativ langsame Phasenumwandlung. Die Zeitdifferenz zwischen den Aufnahmen 1 - 4 beträgt eine halbe Minute. Die dunklere, sich von der Spitze des dreieckigen Kristalls ausbreitende Reaktionsfront ist nicht derart klar ausgeprägt wie bei $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ (Abb. 24) und teilt sich gegen Ende des Prozesses in mehrere Äste auf. Der Phasenübergang im zweiten Kristall (Abb. 59) läuft wesentlich rascher ab, so rasch, dass das fotografische Festhalten einer Zwischenphase unmöglich war. Beim ersten Erscheinen der violetten Farbe im Eduktkristall wurde der Kameraauslöser betätigt. Während der Belichtungszeit von drei Se-

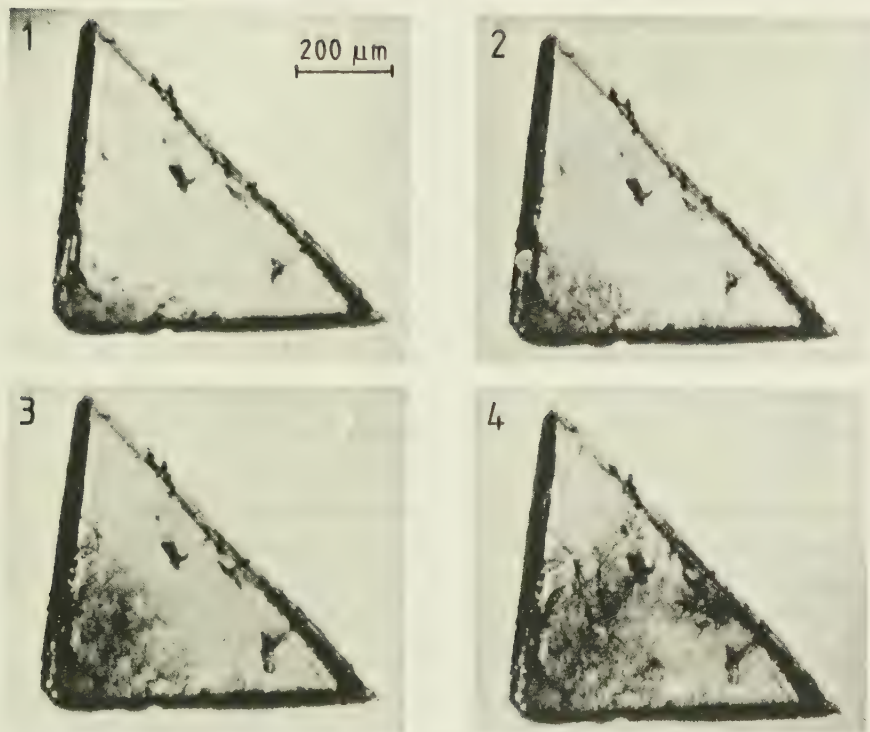


Abb. 58: Lichtmikroskopische Beobachtung einer langsamen Phasenumwandlung in einem $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ -Einkristall. Polarisiertes Durchlicht, Analysator 22.5° , Temperatur 140°C , Zeitdauer der Sequenz 1-4: eine halbe Minute, helle Phase (gelb): Edukt, dunkle Phase (violett): Produkt.

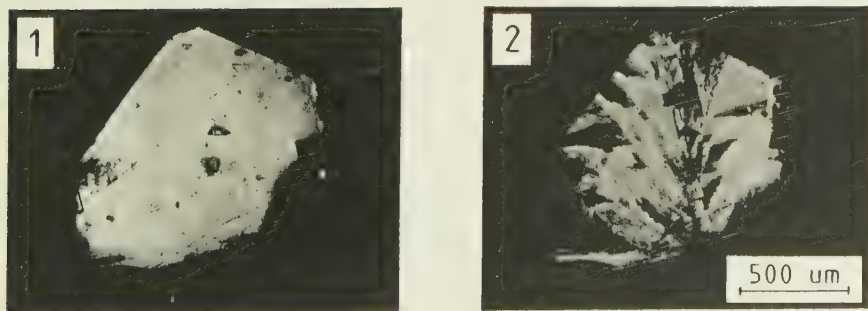


Abb. 59: Morphologischer Vergleich eines $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ -Einkristalls vor (1) und nach (2) erfolgter Phasenumwandlung bei 140°C , Polarisiertes Durchlicht, Analysator 90° .

kunden war die Phasenumwandlung bereits abgeschlossen. Deutlich ist bei diesem in polarisiertem Durchlicht aufgenommenen Beispiel die starke Mosaizität des Produkts zu erkennen.

Die Anwendung der Coats-Redfern-Methode auf Daten von pulverförmigen Proben liefert folgende Aktivierungsparameter, die Mittelwerte aus fünf Messungen darstellen:

Aktivierungsenergie	(295 ± 24) kJ/Mol
$\log_{10} (A)$	37.8 ± 3.0
Reaktionsordnung	1.0 ± 0.1 .

Die mechanistische Auswertung führt mittels Linearitätsprüfung nach Šatava und Vergleich der Aktivierungsenergien zur Mampel-Gleichung N1. Dieses Keimbildungsgesetz wird, wie auch beim Komplex $[NiBr_2(dab)]$, durch lichtmikroskopische Beobachtungen bestätigt. Der Phasenübergang erfolgt in jedem Pulverkristallit isoliert und wird durch die Partikel der Umgebung nicht beeinflusst.

Bei Einkristallen wurden bei der kinetischen Auswertung wegen der uneinheitlichen Reaktionsgeschwindigkeiten stark unterschiedliche Aktivierungsenergien berechnet. Die nach Coats und Redfern gefundenen Werte schwanken zwischen dem Minimum von 376 kJ/Mol bei breiten und dem Maximum von 895 kJ/Mol bei schmalen Peaks. Als Reaktionsordnung wurde der Wert 1.0 verwendet, bei $n > 1$ wurde teilweise eine bessere Linearität der Regressionsgeraden erhalten, was aber eine weitere Erhöhung der Aktivierungsenergie auf unrealistische Zahlen von über 1000 kJ/Mol zur Folge hatte. Die Erklärung für diese enormen Schwankungen ist in den formalkinetischen Auswerteverfahren zu suchen. Alle diese Methoden verwenden für die Berechnung der Aktivierungsenergie die Steigung einer Geraden, die aus dem Auftragen eines Funktionswertes der Umsatzvariablen α gegen einen Funktionswert der Temperatur erhalten wird. Läuft eine Reaktion sehr schnell, d.h. in einem engen Temperaturintervall ab, wird die Geradensteigung und damit die Aktivierungsenergie entsprechend hoch.

Die kleinste bei Einkristallen berechnete Aktivierungsenergie von 376 kJ/Mol steht wohl in guter Uebereinstimmung mit der spektroskopisch bestimmten Stärke einer Nickel-Chlor-Bindung von 372 kJ/Mol [109]. Dies würde bedeuten, dass das Lösen einer solchen Bindung zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion wird. Angesichts der weiteren, sehr viel höheren Werte für die Aktivierungsenergie muss diese Koinzidenz aber als zufällig betrachtet werden. Es scheint, dass im vorliegenden Fall die Grenzen der festkörperkinetischen Auswertungsformalistik überschritten werden. Derart rasche Phasenumwandlungen können demnach im Sinne von Draper [47] nicht mehr als aktivierte Prozesse behandelt werden, sondern bedürfen anderer Theorien zu ihrer Beschreibung.

Weiter ist zu bezweifeln, dass bei diesen schnellen Reaktionsabläufen die DSC-Messapparatur eine genügend kleine Ansprechzeit besitzt. So wurden im DSC keine Reaktionszeiten unter zwanzig Sekunden registriert, während die schnellsten im Lichtmikroskop beobachteten Prozesse innert wenigen Sekunden abgeschlossen waren.

Für die Einkristall-Phasenumwandlung in $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ wurde auch eine mechanistische Auswertung nach Šatava durchgeführt. Sie wies bei langsamen Reaktionsabläufen auf das Keimbildungsgesetz N1, bei schnellen Reaktionen auf das Phasengrenzenwachstumsgesetz B2 hin. Die lichtmikroskopischen Beobachtungen stehen damit in einem gewissen Zusammenhang (Abb. 58 und 59), doch scheint es aufgrund der vorstehend diskutierten Schwierigkeiten müssig, diese Befunde weiter zu interpretieren.

5. DISKUSSION UND AUSBLICK

Die vorliegende Arbeit hat modellhaften Charakter, indem Wege, aber auch Grenzen aufgezeigt werden, aus thermoanalytischen Messungen an Festkörperphasenumwandlungen zu zuverlässigen Daten bezüglich der Kinetik und Mechanistik zu gelangen. Es wurde die Erkenntnis gewonnen, dass die Auswertemethoden der nicht-isothermen Festkörperkinetik mit gewissen Einschränkungen zu brauchbaren Resultaten führen können. Aufgrund des erreichten Standes muss aber eindringlich davor gewarnt werden, die Zahlenwerte der kinetisch-mechanistischen Parameter extensiv interpretieren zu wollen, wenn keine flankierenden und bestätigenden Untersuchungen anderer Art zur Verfügung stehen.

Die in das $[\text{NiX}_2(\text{dab})]$ -System gesetzten Erwartungen haben sich nicht vollumfänglich erfüllt, da nur ein kleiner Teil der dargestellten Komplexe eine Phasenumwandlung im festen Zustand zeigt und sich zur kinetisch-mechanistischen Auswertung eignet. Die erhoffte vergleichende Betrachtung von Aktivierungsenergien in einer Reihe sich nur minim unterscheidender Verbindungen konnte somit nicht durchgeführt werden. Die Gründe für das unterschiedliche thermische Verhalten der doch sehr ähnlichen Komplexe wurden in dieser Arbeit nicht abgeklärt. Es ist in der Tat schwierig einzusehen, weshalb $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ bei 105 °C im festen Zustand violett wird, $[\text{NiBr}_2(\text{dab6})]$ bei 140 °C in eine violette Schmelze übergeht und $[\text{NiBr}_2(\text{dab7})]$ bis zur Zersetzung bei 220 °C gelb bleibt, da sich diese drei Verbindungen nur durch die Stellung einer Methylgruppe am Stickstoffsubstituenten unterscheiden. Offenbar muss die Packung der einzelnen Moleküle in der Kristallstruktur für diese enormen Unterschiede verantwortlich gemacht werden. Gemäss den Reflexionsspektren ist ja zumindest die Umgebung der Nickelatome, wo ein entscheidender Schritt der Phasenumwandlung abläuft, bei allen gelben Modifikationen identisch. Eine befriedigende Abklärung dieser

Situation könnte nur über den verhältnismässig aufwendigen Weg von Kristallstrukturbestimmungen mehrerer gelber Komplexe führen.

Ein weiterer Punkt, der zu untersuchen bleibt, ist die klar verschiedene Umwandlungsgeschwindigkeit in $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ - und $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ -Einkristallen, wogegen die entsprechenden Reaktionszeiten in den Pulvern von vergleichbarer Grössenordnung sind. Die Phasenumwandlung in $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ -Einkristallen ist als aktivierter Prozess zu betrachten, was sich unter anderem dadurch ausdrückt, dass die Reaktion beim Entzug der Wärmezufuhr (rasches Abkühlen der Probe) zum Stillstand kommt. Die formalkinetischen Auswertemethoden liefern denn auch vernünftige, durch strukturelle und morphologische Untersuchungen abgesicherte Werte. Der schnelle Reaktionsablauf in $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ -Einkristallen kann nicht unterbrochen werden. Er scheint durch andere Vorgänge als das Lösen der Nickel-Halogen-Bindung, wie bei $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$, bestimmt zu sein. Eine Erklärung liegt darin, dass zwischen dem Edukt- und Produktgitter von $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ grosse Spannungen auftreten, auf die auch die ausgeprägte Mosaizität des reagierten Kristalls hinweist. Wenn einmal ein Keim der Produktphase gebildet ist, kann das System dem Druck an der Phasengrenze auftretender Spannungen nur durch rasche Umwandlung ausweichen. Für die Reaktionsgeschwindigkeit von entscheidender Bedeutung ist der Kristallinitätsgrad der Probe; je perfekter ein Kristall ist, desto schneller läuft die Phasenumwandlung ab. Solche von Gittereinflüssen dominierte Reaktionsabläufe überfordern die Grundlagen der festkörperkinetischen Auswertungsformalismen. Es kann daher nicht verwundern, dass diese, wenn sie trotzdem angewendet werden, völlig unrealistische Aktivierungsparameter liefern. Der klassische Begriff des aktivierten Prozesses ist für diese Reaktionen nicht mehr haltbar.

Um die strukturellen Gegensätze zur Phasenumwandlung in $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ klar herauszuarbeiten, wäre eine Kristallstrukturbestimmung sowohl der Tief-, als auch der Hochtemperaturmodifika-

tion von $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ von grossem Nutzen. Allerdings wäre bei der Aufnahme des Hochtemperaturdatensatzes wegen der Reversibilität des Phasenübergangs in diesem Komplex mit technischen Schwierigkeiten zu rechnen. Ein Kristall müsste bei etwa 150 °C gezüchtet werden und dürfte nie Temperaturen unter 90 °C erreichen. Durch die hohe Messtemperatur bedingt wäre zudem mit erhöhten thermischen Schwingungen der Atome zu rechnen.

Die berechnete Aktivierungsenergie von 370 kJ/Mol für die Phasenumwandlung in $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ -Einkristallen steht in guter Uebereinstimmung mit der Stärke einer Nickel-Brom-Bindung, wie sie aus spektroskopischen Messungen in der Gasphase bekannt ist [109]. Leider konnten keine Vergleichswerte für Phasenübergänge in Einkristallen anderer Komplexe berechnet werden. Die in pulverförmigen Proben von drei Verbindungen bestimmten Aktivierungsenergien besitzen sich überschneidende Vertrauensgrenzen und sind um 20-25% niedriger als der Wert in Einkristallen von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$. Ein Grund für diese Erniedrigung konnte nicht ermittelt werden. Dass der Unterschied aber besteht und nur der Aktivierungsenergie in Einkristallen eine sinnvolle Bedeutung zugewiesen werden kann, macht auf die Notwendigkeit aufmerksam, kinetisch-mechanistische Untersuchungen von Festkörperreaktionen an einkristallinen Proben durchzuführen. Nur so ist eine bezüglich der Kristallinität eindeutig definierte Phase garantiert und müssen keine Korngrösseneffekte in Betracht gezogen werden.

In der homogenen Lösungskinetik sind Aktivierungsenergien im Bereich 40-100 kJ/Mol üblich. Selbst wenn als geschwindigkeitsbestimmender Schritt solcher Reaktionen das Lösen einer Bindung erkannt wird, beträgt die Aktivierungsenergie nur Bruchteile der entsprechenden Bindungsenergie. Der Grund hierfür liegt in der Bildung von Uebergangskomplexen, die eine Aktivierungsschwelle beträchtlich absenken können. Im Festkörper entfällt diese Möglichkeit und die zum Bindungsbruch notwendige Energie muss in Form der Aktivierungsenergie vollumfänglich aufgebracht werden. Daher sind Aktivierungsenergien von Festkörperreaktionen um Faktoren höher als solche in Lösungsreaktionen.

Die Šatava-Methode, für sich allein angewendet, hat sich als nützlich erwiesen, bei einer Reaktion zwischen den drei Grundmechanismen Diffusion, Keimbildung und Phasengrenzenwachstum zu unterscheiden. Zur Bestimmung eines spezifischen Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes war dagegen die Ermittlung der Aktivierungsenergie nach einem weiteren Verfahren unabdingbar. Dieses kombinierte Vorgehen war sowohl bei simulierten, als auch bei realen Daten notwendig, hat aber zu eindeutigen Ergebnissen geführt, die sich durch morphologische Beobachtungen im Heitzisch-Mikroskop bestätigen liessen.

Ein Problemkreis, der nur am Rande erwähnt wurde und nicht Thema dieser Arbeit war, ist die Interpretation der Umwandlungsenthalpien. Bei der reversiblen Phasenumwandlung in $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ ist die Wärmetönung beim ersten Uebergang rund dreimal grösser als bei den nachfolgenden Zyklen. Diese Tatsache wurde mit der Bildung von feinsten Rissen interpretiert. Es ist anzunehmen, dass sich der DSC-Peak auch bei irreversiblen Phasenübergängen aus der reinen Umwandlungsenthalpie und der für die Rissbildung verantwortlichen Gitterspannungsenergie zusammensetzt. Ueber solche, bei topotaktischen Reaktionen immer in Betracht zu ziehende Spannungsenergien zwischen Edukt- und Produktgitter ist in der Literatur wenig bekannt. Derartige Phänomene, wie sie am Komplex $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ gefunden wurden, könnten unter Umständen geeignet sein, das Problem der Verzerrungsenergien in einer speziellen Arbeit eingehender zu studieren.

Es besteht, neben den bereits genannten Möglichkeiten zu weiteren Untersuchungen die Notwendigkeit, in einer ähnlich gelagerten Arbeit die Kinetik und Mechanistik von Phasenumwandlungen in einem anderen System zu erfassen und die hier gewonnen Ergebnisse auszubauen. Den strukturellen und morphologischen Aspekten ist dabei weiterhin grosse Beachtung zu schenken. Zur Diskussion der Aktivierungsparameter könnten Geschwindigkeitskonstanten, die aus dem temperatur- und zeitabhängigen Fortschreiten der Reaktionsfront im Lichtmikroskop zu ermitteln sind, einen wichtigen Beitrag leisten.

Für derartige Messungen sind allerdings Phasenumwandlungen nicht prädestiniert, da sie zu rasch ablaufen. Von Interesse sind hierbei, ausser thermischen Zersetzungsreaktionen, wie sie Reller untersucht hat [12], in Einkristallen ablaufende Polymerisierungen. Prozesse wie die Polymerisation in $[\text{NiBr}_2(\text{cep})]$ [40,41] oder in S_2N_2 [111,112] zeichnen sich durch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und eine optisch gut beobachtbare Farbänderung aus. Dies eröffnet die willkommene Möglichkeit, Aktivierungsparameter und Reaktionsmechanismen miteinander zu vergleichen, die aus optischen Messungen bei konstanter Temperatur und nicht-isothermen, eventuell gar isothermen DSC- oder DTA-Messungen bestimmt werden können. Durch Untersuchungen an solchen Systemen, die ohne Materialaustausch mit der Umgebung reagieren, lassen sich zudem die bei thermischen Zersetzungsreaktionen auftretenden Komplikationen durch freiwerdende Gase eliminieren.

6. ZUSAMMENFASSUNG

Zum Verständnis von Festkörperreaktionen ist die Erforschung der Kinetik und Mechanistik der ablaufenden Prozesse von grundlegender Bedeutung. Die zur Berechnung von kinetisch-mechanistischen Parametern verwendeten Formalismen sind nicht unbestritten, da sie praktisch unverändert aus der homogenen Lösungskinetik übernommen werden.

Ziel dieser Arbeit war es, aus thermoanalytischen Messungen Daten über die Mechanismen und die Kinetik von Reaktionen im festen Zustand abzuleiten und deren Signifikanz durch unabhängige Untersuchungen, vor allem struktureller und morphologischer Art, zu prüfen. Als Modellreaktion diente eine thermisch induzierte Phasenumwandlung in Komplexverbindungen des Typs $[\text{NiX}_2(\text{dab})]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$; $\text{dab} = \text{N}, \text{N}'$ -disubstituiertes Diazabutadien), die mit einem optisch verfolgbaren Farbwechsel von gelb nach violett verbunden ist.

Nach einer allgemeinen Einführung in Phasenumwandlungen und das thermochrome Verhalten von Ni(II) -Komplexen wird eine Uebersicht der gebräuchlichsten kinetisch-mechanistischen Auswertungsverfahren und der dazu verwendeten Messtechniken präsentiert. Mit dem neu geschaffenen Rechenprogramm TA-KIN werden die wichtigsten dieser Methoden anhand von synthetisch erzeugten Daten getestet. Dabei zeigt sich, dass die kombinierte Anwendung verschiedener Verfahren von Vorteil, bei der Bestimmung des zutreffenden Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes gar notwendig ist. Der vergleichende Einsatz mehrerer Methoden führt bei simulierten Daten immer zu einem eindeutigen, die vorgegebenen Werte richtig erreichenden Ergebnis.

Von vierzehn synthetisierten Komplexen weisen nur deren fünf eine Phasenumwandlung im festen Zustand auf. Das allgemeine thermische Verhalten dieser Verbindungen wurde mittels Thermogravimetrie, in Verbindung mit einem Massenspektrometer, Differentialthermoanaly-

se und kontinuierlich geheizten Röntgen-Pulveraufnahmen charakterisiert. Es ist für diese fünf Substanzen ähnlich, indem einer Phasenumwandlung bei 100 - 150 °C eine Zersetzung zu Nickelbromid bez. Nickelchlorid folgt.

In der Verbindung $[\text{NiBr}_2(\text{dab3})]$ (N-Substituent = methyl) verläuft die Phasenumwandlung in zwei nicht klar getrennten Schritten, ebenso wie in $[\text{NiBr}_2(\text{dab4})]$ (N-Substituent = isopropyl), wo zudem der Phasenübergang nur im Pulver beobachtet wird, während er im Einkristall bis zur Schmelze nicht eintritt. Diese zwei Verbindungen eignen sich nicht zur kinetischen Auswertung. DSC-Messungen an den Komplexen $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ (N-Substituent = tert-butyl), $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ und $[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$ (N-Substituent = 2-methylbutinyl(3)) zeigten, dass bei der Phasenumwandlung in Pulvern und Einkristallen unterschiedliche Reaktionsabläufe vorliegen. Aus solchen Kurven wurden folgende extrapolierte Anfangstemperaturen, Umwandlungsenthalpien, Aktivierungsparameter und Geschwindigkeitsgesetze (GG) ermittelt:

Komplex	T _{ons} [°C]	ΔH [kJ/Mol]	E _a	n	log ₁₀ (A)	GG
$[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$						
Pulver	110	8.5	265	1.0	35.0	N1
Einkristalle	107	8.4	370	1.0	50.0	B2
$[\text{NiBr}_2(\text{dab2})]$						
Pulver	154	12.8	312	1.0	41.8	N1
$[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$						
Pulver	148	12.6	295	1.0	37.8	N1
Einkristalle	148	13.1	376-895	1.0	45.6-112.3	B2,N1

Die Anfangstemperaturen und Reaktionswärmen weisen bei diesen drei Verbindungen keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit vom Kristallinitätsgrad der Proben auf. Dagegen liefert die formalkinetische Behandlung bei Pulvern deutlich niedrigere Akti-

vierungsenergien als bei Einkristallen; ein Problem, das in der Arbeit nicht schlüssig abgeklärt werden konnte.

Im Gegensatz zu den Bromkomplexen ist die Phasenumwandlung in $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ reversibel. Die Zahlen in der obigen Tabelle beziehen sich auf die erste Aufheizkurve. Bei nachfolgenden Heiz/Kühl-Zyklen sinkt die Umwandlungsenthalpie um rund zwei Drittel und die Anfangstemperatur der Heizpeaks auf 128 °C ab. Die starke Streuung der kinetischen Parameter und unrealistisch hohe Aktivierungsenergien bei Einkristallen von $[\text{NiCl}_2(\text{dab1})]$ zeigen die Grenzen der Auswertungsformalistik auf.

Die rechnerisch bestimmten Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze konnten durch morphologische Beobachtungen im Heitzischmikroskop bestätigt werden. Bei allen Pulverproben erfolgt die Umwandlung in den einzelnen Kristalliten isoliert und steht damit in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Keimbildungsgesetz. Auch die Phasengrenzenwachstumsgesetze decken sich mit den in Einkristallen beobachteten vorrückenden Reaktionsfronten.

Aus der Strukturbestimmung der Tief- und Hochtemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ konnte Einsicht in die Vorgänge der Umwandlungsprozesse auf atomarer Ebene gewonnen werden. Beide Strukturen zeichnen sich durch einen molekularen Aufbau aus. In der Tieftemperaturform liegen über Bromatome verknüpfte Dimere mit trigonal-bipyramidaler Nickelkoordination vor, die bei der Phasenumwandlung in Monomere mit tetraedrischer Nickelkoordination übergehen. Der vorgeschlagene strukturelle Reaktionsmechanismus differenziert zwei Phasen:

1. Lösen einer verbrückenden Nickel-Brom-Bindung
2. Komplexe Translations- und Rotationsbewegung der gebildeten Monomere.

Die Aktivierungsenergie in der Umwandlung von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ -Einkristallen deckt sich mit der spektroskopisch bestimmten Stärke einer Nickel-Brom-Bindung. Daher wird das Lösen der verbrückenden

Nickel-Brom-Bindung in der ersten Stufe zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion. Anhand der Strukturdaten ist es somit gelungen, der rechnerisch bestimmten Aktivierungsenergie eine reale Bedeutung zuzuordnen.

Die Reflexionsspektren der Tief- und Hochtemperaturmodifikation von $[\text{NiBr}_2(\text{dab1})]$ sind mit den entsprechenden Spektren der weiteren Komplexe praktisch identisch. Es kann folglich angenommen werden, dass beim Phasenübergang immer ein Wechsel von fünffacher zu vierfacher Nickelkoordination vorliegt, d.h. zumindest der erste Reaktionsschritt (Bindungsbruch) stets derselbe ist.

Die vorliegende Arbeit führte zur Erkenntnis, dass aus thermoanalytischen Daten gewonnene Aktivierungsparameter und Reaktionsgeschwindigkeitsgesetze für festkörperchemische Reaktionen nur dann als zuverlässig gelten können, wenn sie durch die Ergebnisse methodisch unabhängiger Untersuchungen bestätigt werden.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J.Stodart und M.Faraday, Quart. J. Sci., 9, 319 (1820).
- [2] E.v.Lippmann, "Chemisches und Alchemisches aus Aristoteles, Abhandlungen und Vorträge II", Veit & Co., Leipzig 1923.
- [3] J.A.Hedvall, Ber., 45, 2095 (1912).
- [4] G.Tammann, Z. anorg. allg. Chem., 149, 21 (1925).
- [5] W.Jander, ibid., 163, 1 (1927).
- [6] D.Balarew, ibid., 160, 92 (1927).
- [7] J.A.Hedvall, "Einführung in die Festkörperchemie", F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1952.
- [8] K.Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Springer-Verlag, Berlin 1966, 2.Aufl.
- [9] H.Schmalzried und A.Navrotsky, "Festkörperthermodynamik", Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [10] S.Arrhenius, Z. Phys. Chem., 4, 226 (1889).
- [11] B.Topley und M.L.Smith, J. Chem. Soc., 1935, 321.
- [12] A.Reller, Dissertation Universität Zürich 1981.
- [13] E.Jóna, V.Jesenák, T.Sramko und J.Gažo, J. Thermal Anal., 5, 389 (1973).
- [14] H.tom Dieck und M.Svoboda, Chem. Ber., 109, 1657 (1976).
- [15] J.Burke, "The Kinetics of Phase Transformations in Metals", Pergamon Press, Oxford 1965.
- [16] C.N.R.Rao und K.J.Rao, "Phase Transitions in Solids", McGraw-Hill, New York 1978.
- [17] J.E.Ricci, "The Phase Rule and Heterogeneous Equilibria", Van Nostrand, New York 1951.
- [18] R.Roy in "Phase Transitions", H.K.Hehnisch, R.Roy und L.E.Cross (Herausg.), Pergamon Press, New York 1973.
- [19] J.W.Christian, "The Theory of Transformations in Metals and Alloys", Teil I, Pergamon Press, Oxford 1975.
- [20] R.Smoluchowski, J.E.Mayer und W.A.Weyl (Herausg.), "Phase Transformations in Solids", Wiley, New York 1951.
- [21] A.F.Wells, "Structural Inorganic Chemistry", Clarendon Press, Oxford 1975, 4.Ausg.

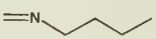
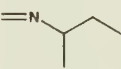
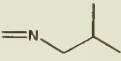
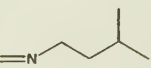
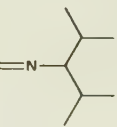
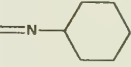
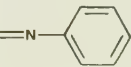
- [22] P.Ehrenfest, Leiden Commun. Suppl., 75b (1933).
- [23] W.Gutt und A.J.Majumdar in [25].
- [24] M.J.Buerger in [20].
- [25] R.C.Mackenzie (Herausg.), "Differential Thermal Analysis", Academic Press, London 1972.
- [26] J.H.Day, Chem. Rev., 63, 65 (1963).
- [27] J.H.Day, ibid., 68, 649 (1968).
- [28] R.E.Kirk und D.F.Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", Bd.6, Wiley, New York 1979, 3.Aufl.
- [29] F.A.Cotton und G.Wilkinson, "Anorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1970, 2.Aufl.
- [30] R.Morassi, I.Bertini und L.Sacconi, Coord. Chem. Rev., 11, 343 (1973).
- [31] R.G.Hayter und F.S.Humiec, Inorg. Chem., 4, 1701 (1965).
- [32] J.Reedijk und J.Verbiest, Transition Met. Chem., 3, 51 (1978).
- [33] J.C.Jansen, H.van Koningsfeld, J.A.C.van Ooijen und J.Reedijk, Inorg. Chem., 19, 170 (1980).
- [34] C.Gurtner, Diplomarbeit Universität Zürich 1981.
- [35] G.J.Long und E.O.Schlemper, Inorg. Chem., 13, 279 (1974).
- [36] G.J.Long, G.L.Bertrand, D.Noel, S.H.Wu, K.G.Mayhan und D.L.Coffen, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1975, 762.
- [37] J.R.Ferraro und A.T.Sherren, Inorg. Chem., 17, 2498 (1978).
- [38] H.Nishimoto, T.Yoshikuni, A.Uehara, E.Kyuno und R.Tsuchiya, Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 1068 (1978).
- [39] R.Tsuchiya, E.Kyuno, A.Uehara, S.Joba und S.Ohba, Chem. Lett., 1976, 911.
- [40] M.G.B.Drew, D.F.Lewis und R.A.Walton, Chem. Commun., 1969, 326.
- [41] K.Cheng und B.M.Foxman, J. Am. Chem. Soc., 99, 8102 (1977).
- [42] P.Sykes, "Reaktionsaufklärung", Verlag Chemie Weinheim, 1973.
- [43] J.Šesták, J. Thermal Anal., 16, 503 (1979).
- [44] J.M.Thomas und W.J.Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, New York 1967.
- [45] P.D.Garn, J. Thermal Anal., 7, 475 (1975).

- [46] J.Zsakó, J. Thermal Anal., 9, 101 (1976).
- [47] A.L.Draper, "Proc. 3rd Toronto Symp. Thermal Anal.", H.G. McAdie (Herausg.), Chem. Inst. of Canada, Ottawa 1970.
- [48] P.D.Garn, J. Thermal Anal., 13, 581 (1978).
- [49] J.Šesták und G.Berggren, Thermochim. Acta, 3, 1 (1971).
- [50] M.C.Ball und M.J.Casson, *ibid.*, 27, 387 (1978).
- [51] M.E.Brown und A.K.Galwey, *ibid.*, 29, 129 (1979).
- [52] D.Dollimore, J. Thermal Anal., 13, 455 (1978).
- [53] B.Delmon, "Introduction à la cinétique hétérogène", Editions Technip, Paris 1969.
- [54] D.A.Young, "Decompositions of Solids", Pergamon Press, Oxford 1969.
- [55] J.H.Sharp, G.W.Brindley und B.N.Nahari Achar, J. Am. Ceram. Soc., 49, 379 (1966).
- [56] L.Battezzati, A.Lucci und G.Riontino, Thermochim. Acta, 23, 213 (1978).
- [57] R.E.Carter, J. Chem. Phys., 34, 2010 (1961).
- [58] J.R.McCallum und J.Tanner, Nature, 225, 1127 (1970).
- [59] D.W.Henderson, J. Thermal Anal., 15, 325 (1979).
- [60] V.Šatava, Thermochim. Acta, 2, 423 (1971).
- [61] L.Reich und S.S.Stivala, *ibid.*, 34, 287 (1979).
- [62] E.S.Freeman und B.Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394 (1958).
- [63] S.Boy und K.Böhme, Thermochim. Acta, 27, 390 (1978).
- [64] J.Behnisch, E.Schaaf und H.Zimmermann, J. Thermal Anal., 13, 117 (1978).
- [65] H.E.Kissinger, Anal. Chem., 29, 1702 (1957).
- [66] T.Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1881 (1965).
- [67] T.B.Tang und M.M.Chaudhri, J. Thermal Anal., 18, 247 (1980).
- [68] D.W.van Krevelen, C.van Heerden und J.J.Huntgens, Fuel, 30, 251 (1951).
- [69] H.H.Horowitz und G.Metzger, Anal. Chem., 35, 1464 (1963).
- [70] C.D.Doyle, J. Appl. Polymer Sci., 5, 285 (1961).
- [71] A.W.Coats und J.P.Redfern, Nature, 201, 68 (1964).
- [72] H.Henderson, D.Haberland und E.Witte, J. Thermal Anal., 17, 409 (1979).

- [73] H.R.Oswald und E.Dubler, Rev. Anal. Chem., W.Fresenius (Herausg.), Akadémiai Kiadó, Budapest 1977.
- [74] G.Lombardi, "For Better Thermal Analysis", Istituto di mineralogia e petrografia dell'università di Roma, Rom 1980.
- [75] C.Wagner und K.Grünewald, Z. Phys. Chem. B, 40, 455 (1938).
- [76] J.L.McNaughton und C.Mortimer, "Differential Scanning Calorimetry", Perkin-Elmer Corp., Norwalk 1975.
- [77] A.A.Duswalt, Thermochim. Acta, 8, 57 (1974).
- [78] P.Davies, D.Dollimore und G.R.Heal, J. Thermal Anal., 13, 473 (1978).
- [79] M.Füstöss-Wégner, Thermochim. Acta, 23, 93 (1978).
- [80] K.S.Kunihisa, ibid., 31, 1 (1979).
- [81] W.Perron, G.Bayer und H.G.Wiedemann in "Thermal Analysis", H.G.Wiedemann (Herausg.), Birkhäuser Verlag, Basel 1980, Bd.1.
- [82] H.P.Klug und L.E.Alexander, "Xray Diffraction Procedures", Wiley, New York 1974, 2.Ausg.
- [83] H.Widen und G.Widmann, Experientia Suppl. 37, E.Marti, H.R.Oswald und H.G.Wiedemann (Herausg.), Birkhäuser Verlag, Basel 1979.
- [84] A.I.Vogel, "Quantitative Inorganic Analysis", Longman, London 1961.
- [85] J.M.Kliegman und R.K.Barnes, Tetrahedron, 26, 2555 (1970).
- [86] H.tom Dieck und I.W.Renk, Chem. Ber., 104, 92 (1971).
- [87] R.B.King, "Organometallic Syntheses", Academic Press, New York 1965, Bd.1.
- [88] A.Salzer, private Mitteilung.
- [89] G.Brauer, "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", F.Enke, Stuttgart 1962.
- [90] H.Arend, private Mitteilung.
- [91] J.M.Stewart, G.J.Kruger, H.L.Ammon, C.Dickinson und S.R.Hall, "The XRAY System", Computer Science Center, University of Maryland 1972.
- [92] Powder Diffraction File, JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore 1980.

- [93] J.A.A.Ketelaar, Z. Krist., 88, 26 (1934).
- [94] H.G.von Schnering, K.Peters und E.-M.Peters, Chem. Ber., 109, 1665 (1976).
- [95] H.tom Dieck, M.Svoboda und J.Kopf, Z. Naturforsch. 33B, 1381 (1978).
- [96] K.Yvon, W.Jeitschko und E.Parthé, J. Appl. Cryst., 10, 73 (1977).
- [97] P.G.Lenherth, J. Appl. Cryst., 8, 568 (1975).
- [98] D.Cromer und J.Mann, Acta Cryst., A24, 321 (1968).
- [99] ORTEP, C.K.Johnson, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory 1965.
- [100] Cambridge Crystallographic Database, Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Cambridge 1978.
- [101] R.J.Butcher und E.Sinn, Inorg. Chem., 16, 2334 (1977).
- [102] International Tables for Xray Crystallography, J.A.Ibers und W.C.Hamilton (Herausg.), The Kynoch Press, Birmingham 1974, Bd.IV.
- [103] J.M.Waters und J.A.Ibers, Inorg. Chem., 16, 3273 (1977).
- [104] R.J.Butcher, C.J.O'Connor und E.Sinn, Inorg. Chem., 18, 493 (1979).
- [105] H.S.Preston und C.H.L.Kennard, J. Chem. Soc. A, 1969, 2682.
- [106] H.R.Oswald und J.R.Günter in "1976 Crystal Growth and Materials", E.Kaldis und H.J.Scheel (Herausg.), North Holland Publishing Company, Amsterdam 1977.
- [107] J.R.Günter und H.R.Oswald, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 53, 249 (1975).
- [108] I.Bonev, Acta Cryst., A28, 508 (1972).
- [109] A.G.Gaydon, "Dissociation Energies und Spectra of Diatomic Molecules", Chapman and Hall, London 1968, 3.Ausg.
- [110] G.T.W.Wittmann, Dissertation Universität Zürich 1965.
- [111] R.H.Baugham, R.R.Chance und M.J.Cohen, J. Chem. Phys., 64, 1869 (1976).
- [112] M.J.Cohen, A.F.Garito, A.J.Heeger, A.G.MacDiarmid, C.M.Mikulski, M.S.Saran und J.Kleppinger, J. Am. Chem. Soc., 98, 3844 (1976).

Anhang: Verwendete dab-Liganden (dab = Diazabutadien
= N,N'-Dialkylethandiimin).

Ligand	Substituent an den Stickstoffatomen Name	Symbol
dab1	tert-butyl	
dab2	2-methylbutinyl (3)	
dab3	methyl	
dab4	isopropyl	
dab5	n-butyl	
dab6	sec-butyl	
dab7	isobutyl	
dab8	isopentyl	
dab9	2,4-dimethylpentyl	
dab10	cyclohexyl	
dab11	phenyl	

LEBENS LAUF

Als Bürger von Trub (BE) wurde ich, Hans-Rudolf Beer, am 10. Juli 1950 in Zürich geboren. Die Primarschule besuchte ich in Rümlang (ZH), wo ich 1965 das Bürgerrecht erhielt. Es folgte die Mittelschulausbildung am Kantonalen Realgymnasium Zürichberg, die ich im Herbst 1969 mit der Maturitätsprüfung Typus B abschloss.

Im Wintersemester 1971 immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit dem Hauptfach Chemie und erwarb 1977 das Diplom als Naturwissenschaftler. Im Sommer des gleichen Jahres wurde ich Assistent am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Zürich und begann mit der vorliegenden Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. H.R. Oswald.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Praktika bei folgenden Dozenten:

J.H.Ammeter, E.Batschelet, G.Bayer, K.Bernauer, E.Brun, A.Dreiding, E.Dubler, C.H.Eugster, H.Fischer, R.Grauer, J.R.Günter, H.-J.Hediger, W.Heinzelmann, M.Hesse, E.Kaldis, W.Kündig, H.Labhart, W.Ludwig, W.M.Meier, H.R.Oswald, W.Petter, W.v.Philipsborn, H.Schmid, H.Streuli, S.Vepřek, M.Viscontini, G.Wagnière, M.Waldmeier, H.Werner, A.Wyttenbach.

